



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 G02F 1/15</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/32927</p> <p>(43) 国際公開日 1999年7月1日(01.07.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/05738</p> <p>(22) 国際出願日 1998年12月18日(18.12.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/364871 1997年12月19日(19.12.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本石油株式会社(NIPPON OIL COMPANY, LTD.)(JP/JP] 〒105-8412 東京都港区西新橋1丁目3番12号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 小林正明(KOBAYASHI, Masaaki)(JP/JP] 杉浦 出(SUGIURA, Izuru)(JP/JP] 錦谷禎範(NISHIKITANI, Yoshinori)(JP/JP] 〒231-0815 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社 中央技術研究所内 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 岡澤英世, 外(OKAZAWA, Hideyo et al.) 〒105-0003 東京都港区西新橋3丁目5番8号 渡瀬ビル3階 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: ELECTROCHROMIC ELEMENT</p> <p>(54)発明の名称 エレクトロクロミック素子</p> <div data-bbox="292 1323 1347 1596"> </div> <p>(57) Abstract An electrochromic element composed of an ionically conductive substance layer containing a specified electrochromic substance sandwiched between two electrically conductive substrates at least one of which is transparent.</p>		

(57)要約

少なくとも一方が透明である 2 枚の導電基板の間に、特定のエレクトロクロミック物質を含有するイオン伝導性物質層を設けたエレクトロクロミック素子。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール
AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサオ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CM	カメルーン	IT	イタリア	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CN	中国	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KR	韓国	RU	ロシア		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		

明 細 書

エレクトロクロミック素子

〔技術分野〕

本発明は、建物、自動車、旅客車両等の乗り物の調光窓として、あるいは屋内での装飾又は間仕切り等の目的で使用される調光ガラス等の調光素子として、さらには表示素子として、また、自動車等の乗り物の防眩ミラーとして使用可能なエレクトロクロミック素子に関するものである。

〔従来技術〕

従来の調光ガラスなどに使用されるエレクトロクロミック素子は、例えば、酸化タングステン (WO_3) のような無機酸化物を、透明導電膜上に真空蒸着法またはスパッタリング法により成膜し、これを発色剤として用いているものが知られている（特開昭 63-18336 号公報）。

しかし、これらの方法による膜形成は真空下で行わなければならないので、その実施にコストがかかり、大面積のエレクトロクロミック素子を得るためには大型の真空装置が必要となる。また、スパッタリング法では基板温度が高くなるため、ガラス製以外の基板、例えば、合成樹脂製の基板などを使用する場合には、一定の条件を選ばなければならず、エレクトロクロミック素子の軽量化が難しい。

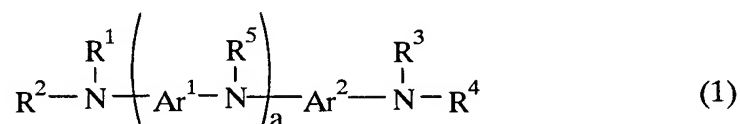
また、酸化タングステンを用いる場合には青色の発色しか得られないという問題がある。

本発明の目的は、安価な発色剤をしようし、簡便な工程で製造することができ、しかも、色調が可変なエレクトロクロミック素子を提供することにある。

〔発明の詳述〕

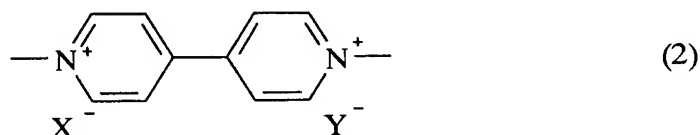
本発明が提案するエレクトロクロミック素子は、特定のエレクトロクロミック物質をイオン伝導性物質層に含有させることより、上記の従来技術の問題点を解決させている。

すなわち、本発明のエレクトロクロミック素子は、少なくとも一方が透明である 2 枚の導電基板の間に、下記の一般式 (1) で表される化合物またはその誘導体からなるエレクトロクロミック物質を含有するイオン伝導性物質層が設けられている。



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 はそれぞれ個別に水素または炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基または芳香族炭化水素基を示し、それぞれ同一でも異なっても良く、 Ar^1 および Ar^2 はそれぞれ個別に 2 価の芳香族炭化水素残基を示し、それぞれ同一でも異なっても良い。 a は 0 以上の整数を表す。)

上記イオン伝導性物質層は、下記の一般式 (2) で表されるビオロゲン構造を有する化合物をさらに含有していることが好ましい。



(式中、 X^- 、 Y^- は同一であっても異なってもよく、それぞれ個別にハロゲンアニオン、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_4^- 、 CH_3COO^- 、 $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$ から選ばれる対アニオンを示す。)

本発明のエレクトロクロミック素子では、少なくとも一方が透明である 2 枚の導電基板が使用される。ここで導電基板とは、電極としての機能を果たす基板を意味する。従って、本発明で言う導電基板には、基板自体を導電性材料で構成させたものと、導電性を持たない基板の少なくとも一方の表面に電極層を積層させた積層板などが包含される。導電性を備えているか否かに拘らず、基板自体は常温において平滑な面を有していることが必要であるが、その面は平面であっても、曲面であっても差し支えなく、

応力で変形するものであっても差し支えない。

本発明で使用される導電基板の少なくとも一方は透明導電基板であり、他方は透明であっても、不透明であっても、光を反射できる反射性導電基板であってもよい。

なお、2枚の導電基板をいずれも透明導電基板としたものは、表示素子や調光ガラスに好適であり、1枚を透明導電基板、もう1枚を不透明導電基板としたものは表示素子に好適であり、そして1枚を透明導電基板、もう1枚を反射性導電基板としたものはエレクトロクロミックミラー好適である。

透明導電基板は、通常、透明基板上に透明電極層を積層させた形態にある。ここで、透明とは可視光領域において10～100%の光透過率を有することを意味する。

また、不透明導電基板としては、(1)金属板、(2)導電性を持たない不透明基板(透明でない各種のプラスチック、ガラス、木材、石材等が使用可能)の一方の面に電極層を積層させた積層体などが例示できる。

反射性導電基板としては、(1)導電性を持たない透明又は不透明な基板上に反射性電極層を積層させた積層体、(2)導電性を持たない透明基板の一方の面に透明電極層を、他方の面に反射層を積層させた積層体、(3)導電性を持たない透明基板上に反射層を、その反射層上に透明電極層を積層させた積層体、(4)反射板を基板とし、これに透明電極層を積層させた積層体、および(5)基板自体が光反射層と電極層の両方の機能を備えた板状体などが例示できる。

上記透明基板としては、特に限定されず、例えば、無色あるいは有色ガラス、強化ガラス等が用いられる他、無色あるいは有色の透明性樹脂が用いられる。具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアミド、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンサルファイド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン等が挙げられ

る。

なお、本発明における基板は常温において平滑な面を有するものである。

上記透明電極層としては、本発明の目的を果たすものである限り特に限定されないが、例えば、金、銀、クロム、銅、タングステン等の金属薄膜、金属酸化物からなる導電膜などが挙げられる。上記金属酸化物としては、例えば、ITO ($\text{In}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$)、酸化錫、酸化銀、酸化亜鉛、酸化バナジウム等が挙げられる。

電極の膜厚は、通常100～5,000オングストローム、好ましくは500～3,000オングストロームの範囲が望ましい。また、表面抵抗（抵抗率）は、通常0.5～500 Ω/cm^2 、好ましくは1～50 Ω/cm^2 の範囲が望ましい。

上記電極の形成方法としては特に限定されず、電極を構成する上記金属および金属酸化物等の種類により、適宜公知の方法が選択できる。通常、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、あるいはゾルゲル法等が採用される。この際、膜厚は電極面の透明性が損なわれない範囲で選択されることは勿論である。また、上記透明電極には、酸化還元能の付与、導電性の付与、電気二重層容量の付与の目的で、部分的に不透明な電極活性物質を付与することもできる。この際、その付与量は電極面全体の透明性が損なわれない範囲で選択されることは勿論である。不透明な電極活性物質としては、例えば、銅、銀、金、白金、鉄、タングステン、チタン、リチウム等の金属、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、フタロシアニンなどの酸化還元能を有する有機物、活性炭、グラファイトなどの炭素材、 V_2O_5 、 MnO_2 、 NiO 、 Ir_2O_3 などの金属酸化物またはこれらの混合物を用いることができる。また、これらを電極に結着させるために、さらに各種樹脂を用いてもよい。この不透明な電極活性物質等を電極に付与するには、例えば、ITO透明電極上に、活性炭素繊維、グラファイト、アクリル樹脂等からなる組成物をストライプ状またはドット状等の微細パターンに形成したり、金(Au)薄膜状に、 V_2O_5 、

アセチレンブラック、ブチルゴム等からなる組成物をメッシュ状に形成したりすることができる。

本発明の反射性電極層は、鏡面を有し、しかも電極として電気化学的に安定な機能を発揮する薄膜を意味し、そのような薄膜としては、例えば、金、白金、タングステン、タンタル、レニウム、オスミウム、イリジウム、銀、ニッケル、パラジウム等の金属膜や、白金－パラジウム、白金－ロジウム、ステンレス等の合金膜が挙げられる。このような鏡面を備えた薄膜の形成には、任意の方法を採用可能であって、例えば、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法などを適宜採用することができる。

反射性電極層を設ける基板は透明であるか、不透明であるかを問わない。従って、反射性電極層を設ける基板としては、先に例示した透明基板の他、透明でない各種のプラスチック、ガラス、木材、石材等が使用可能である。

本発明で言う反射板または反射層は、鏡面を有する基板又は薄膜を意味し、例えば、銀、クロム、アルミニウム、ステンレス等の板状体又はその薄膜を意味する。

基板自体が反射層と電極機能を兼ね備える板状体としては、上記反射性電極層として例示したもののうち、自己支持性があるものが挙げられる。

2枚の導電基板の間に挿設されるイオン伝導性物質層を次に説明する。

本発明のイオン伝導性物質層は、後述する特定なエレクトロクロミック物質を含有するイオン伝導性物質で構成される。

本発明において、イオン伝導性物質とは、室温でのイオン伝導度が、 $1 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 以上であって、エレクトロクロミック物質を着色、消色、色変化させる役割を果たす物質を意味する。本発明では液系イオン伝導性物質、ゲル化液系イオン伝導性物質あるいは固体系イオン伝導性物質を用いることができるが、特に、固体系イオン伝導性物質を使用することが望ましく、これにより、本発明のエレクトロクロミック素子を種々の実用性能に優れた全固体型エレクトロクロミック素子とすることができる。

液系イオン導電性物質

液系イオン導電性物質は、塩類、酸類、アルカリ類等の支持電解質を溶媒に溶解して調製される。

溶媒としては、支持電解質を溶解できるものであれば特に限定されないが、特に極性溶媒が好ましい。使用可能な溶媒を例示すると、水を初めとして、メタノール、エタノール、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルスルホキシド、ジメトキシエタン、アセトニトリル、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、プロピオンニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、ジメチルアセトアミド、メチルピロリジノン、ジメチルスルホキシド、ジオキソラン、スルホラン、トリメチルホスフェイト、ポリエチレングリコール等の有機極性溶媒が挙げられる。なかでも、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルスルホキシド、ジメトキシエタン、アセトニトリル、γ-ブチロラクトン、スルホラン、ジオキソラン、ジメチルホルムアミド、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、ジメチルアセトアミド、メチルピロリジノン、ジメチルスルホキシド、ジオキソラン、スルホラン、トリメチルホスフェイト、ポリエチレングリコールなどの有機極性溶媒が望ましい。これらは、単独もしくは混合物として支持電解質の溶媒として使用できる。

支持電解質としての塩類は、特に限定されず、各種のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩などの無機イオン塩や4級アンモニウム塩や環状4級アンモニウム塩などが使用できる。具体的には、 LiClO_4 、 LiSCN 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 LiI 、 NaI 、 NaSCN 、 NaClO_4 、 NaBF_4 、 NaAsF_6 、 KSCN 、 KCl 等の Li 、 Na 、 K のアルカリ金属塩等や、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4$

NClO_4 等の 4 級アンモニウム塩および環状 4 級アンモニウム塩もしくはこれらの混合物が好適なものとして挙げられる。

支持電解質としての酸類は、特に限定されず、無機酸、有機酸のいずれもが使用可能であって、一般的には、硫酸、塩酸、リン酸類、スルホン酸類、カルボン酸類などが使用される。

支持電解質としてのアルカリ類も、特に限定されず、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどが使用可能である。

ゲル化液系イオン伝導性物質

ゲル化液系イオン伝導性物質は、上記した液系イオン伝導性物質を増粘又はゲル化させた物質を意味し、このものは液系イオン伝導性物質にさらにポリマー又はゲル化剤を配合して調製される。

これに使用されるポリマーは、特に限定されず、例えば、ポリアクリロニトリル、カルボキシメチルセルロース、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンオキサイド、ポリウレタン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアミド、ポリアクリルアミド、セルロース、ポリエステル、ポリプロピレンオキサイド、ナフィオンなどが使用できる。

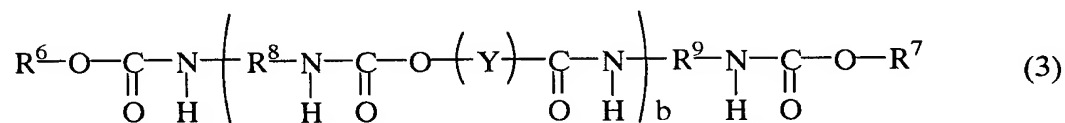
ゲル化剤も特に限定されず、オキシエチレンメタクリレート、オキシエチレンアクリレート、ウレタンアクリレート、アクリルアミド、寒天、などが使用できる。

固体系イオン伝導性物質

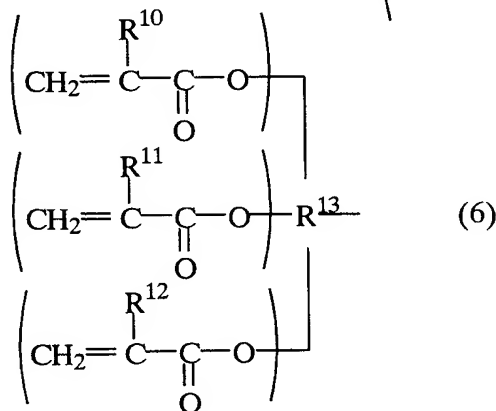
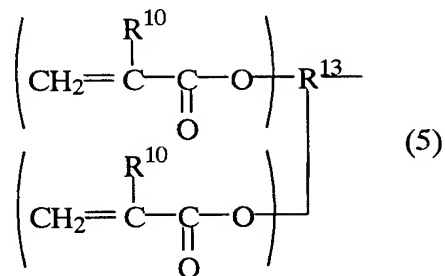
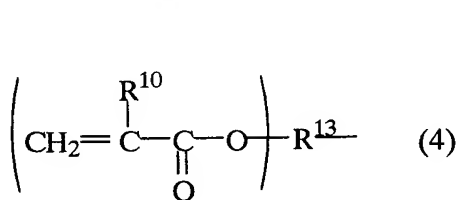
固体系イオン伝導性物質は、室温で固体であり、かつイオン導電性を有する物質を指し、これには、ポリエチレンオキサイド、オキシエチレンメタクリレートのポリマー、ナフィオン、ポリスチレンスルホン酸、 Li_3N 、 $\text{Na}-\beta-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等のほか、オキシアルキレンメタクリレート系化合物、オキシアルキレンアクリレート系化合物またはウレタンアクリレート系化合物を重合することによって得られる高分子化合物に電解質を分散させた高分子固体電解質が使用可能である。

本発明が推奨する高分子固体電解質の第 1 の例は、下記の一般式 (3) で表されるウレタンアクリレートと、上記した有機極性溶媒及び支持電解質を含有する組成物（以下、組成物 A という）を、固化させて得られる高分子固体電解質である。

なお、高分子固体電解質に関していう固化とは、後述する組成物 B の場合も含めて、重合性または架橋性成分が重合（重縮合）反応又は架橋反応によって硬化し、組成物全体が常温で実質的に流動しない状態になることを指す。組成物は固化によってネットワーク上の基本構造を形成する。

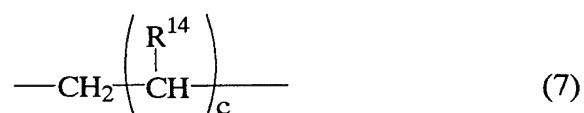


（式中、 R^6 および R^7 は同一または異なる基であって、一般式 (4) ~ (6) から選ばれる基を示す。 R^8 および R^9 は同一または異なる基であって、炭素数 1 ~ 20、好ましくは 2 ~ 12 の 2 価炭化水素残基を示す。 Y はポリエーテル単位、ポリエステル単位、ポリカーボネート単位またはこれらの混合単位を示す。また n は 1 ~ 100、好ましくは 1 ~ 50、さらに好ましくは 1 ~ 20 の範囲の整数を示す。）



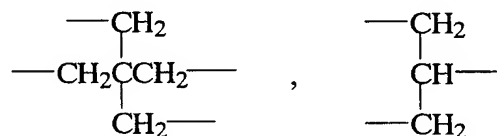
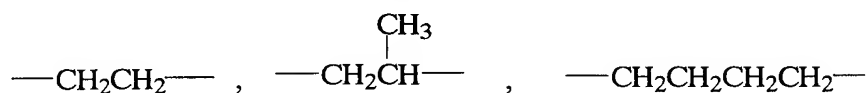
一般式(4)～(6)に於いて、 $R^{10} \sim R^{12}$ は同一または異なる基であって、水素原子または炭素数1～3のアルキル基を示す。また R^{13} は炭素数1～20の、好ましくは炭素数2～8の2～4価有機残基を示す。

この有機残基の具体例としては、アルキルトリル基、アルキルテトラリル基、下記一般式(7)で示されるアルキレン基等の炭化水素残基が挙げられる。



一般式(7)に於いて、 R^{14} は炭素数1～3のアルキル基または水素を示し、 p は0～6の整数を示す。 p が2以上の場合 R^{14} は同一でも異なっても良い。

また、上記の炭化水素残基は、水素原子の一部が炭素数1～6、好ましくは1～3のアルコキシ基、炭素数6～12のアリールオキシ基などの含酸素炭化水素基により置換されている基でもよい。一般式(4)～(6)に於ける R^{13} としては具体的には、

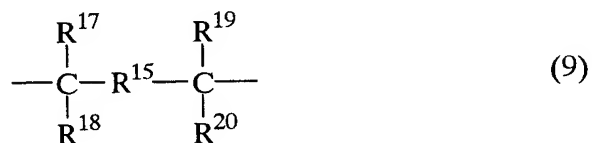
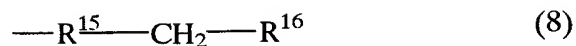


等を好ましく挙げることができる。

一般式(3)の R^8 及び R^9 で示される2価炭化水素残基としては、鎖状2価炭化水素基、芳香族炭化水素残基、含脂環炭化水素残基などが挙げられるが、鎖状2価炭化水素としては、先の一般式(7)で示されるアルキレン基等を挙げることもできる。

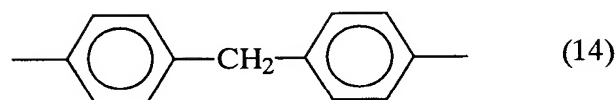
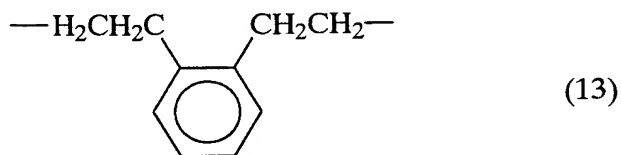
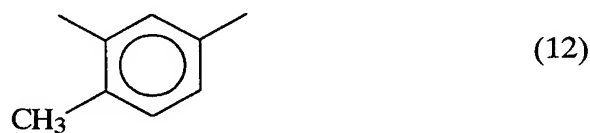
また、上記芳香族炭化水素基および含脂環炭化水素基としては、下記一

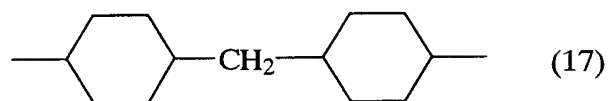
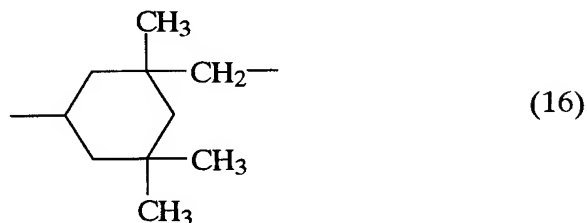
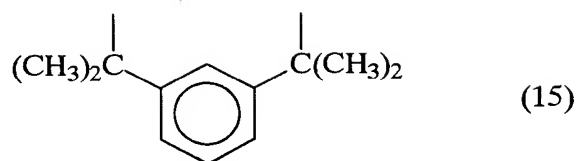
般式 (8) ~ (10) で示される炭化水素基等が挙げられる。



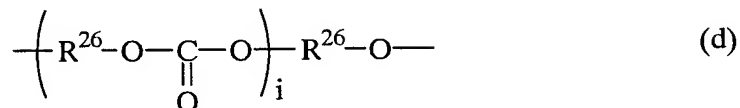
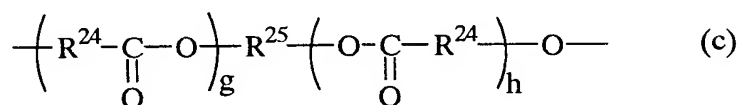
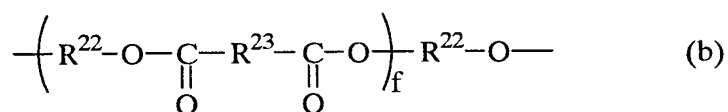
一般式 (8) ~ (10) に於いて、 R^{15} および R^{16} は同一または異なる基であって、フェニレン基、置換フェニレン基（アルキル置換フェニレン基等）、シクロアルキレン基、置換シクロアルキレン基（アルキル置換シクロアルキレン基等）を示す。 $\text{R}^{17} \sim \text{R}^{20}$ は同一または異なる基であって、水素原子または炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を示す。また、 q は 1 ~ 5 の整数を示す。

一般式 (3) に於ける R^8 および R^9 の具体例は、下記の一般式 (11) ~ (17) で例示できる。





一般式（３）に於けるＹはポリエーテル単位、ポリエステル単位およびポリカーボネート単位またはこれらの混合単位を示すが、このポリエーテル単位、ポリエステル単位、ポリカーボネート単位及びこれらの混合単位としては、それぞれ下記の一般式（ａ）～（ｄ）で示される単位を挙げることができる。



一般式（ａ）～（ｄ）に於いて、 $R^{21} \sim R^{26}$ は同一または異なる基であって、炭素数１～２０、好ましくは２～１２の２価の炭化水素残基を示す。特に R^{24} は炭素数２～６程度が好ましい。上記 $R^{21} \sim R^{26}$ としては、直鎖または分岐のアルキレン基などが好ましく、具体的には、 R^{23} としてはメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペン

タメチレン基、ヘキサメチレン基、プロピレン基等が好ましい。また、 $R^{21} \sim R^{22}$ および $R^{24} \sim R^{26}$ としてはエチレン基、プロピレン基などが好ましい。また、 e は $2 \sim 300$ 、好ましくは $10 \sim 200$ の整数を示す。また、 f は $1 \sim 300$ 、好ましくは $2 \sim 200$ の整数、 g は $1 \sim 200$ 、好ましくは $2 \sim 100$ の整数、 h は $1 \sim 200$ 、好ましくは $2 \sim 100$ の整数、 i は $1 \sim 300$ 、好ましくは $10 \sim 200$ の整数を示す。

また、一般式 (a) ~ (d) に於いて、各单位は同一でも、異なる单位の共重合でも良い。即ち、複数の $R^{21} \sim R^{26}$ が存在する場合、 R^{21} 同志、 R^{22} 同志、 R^{18} 同志、 R^{19} 同志、 R^{20} 同志および R^{21} 同志は同一でも異なっても良い。上記共重合体の例としてはエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドの共重合単位などが特に好適な例として挙げられる。

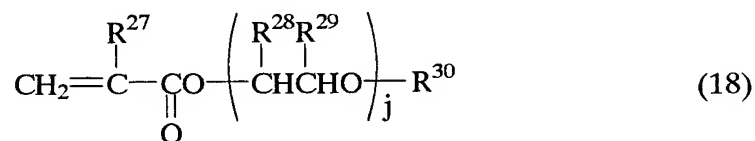
一般式 (3) で示されるウレタンアクリレートは、公知の方法により容易に製造することができ、その製法は特に限定されるものではないが、その重量平均分子量は、 $2,500 \sim 30,000$ 、好ましくは $3,000 \sim 20,000$ であることが望ましく、1分子中の重合官能基数は、 $2 \sim 6$ 、好ましくは $2 \sim 4$ であることが望ましい。

組成物 A は上記のウレタンアクリレートに有機極性溶媒と支持電解質を混合して調製されるが、有機極性溶媒（有機非水溶媒）の添加量は、ウレタンアクリレート 100 重量部に対して通常 $100 \sim 1200$ 重量部、好ましくは $200 \sim 900$ 重量部の範囲で選ばれる。有機極性溶媒の添加量が少なすぎると、最終的に得られる高分子固定電解質のイオン伝導度が不足し、多すぎると固定電解質の機械強度が低下してしまう場合がある。支持電解質には、塩、酸又はアルカリが用いられ、その添加量は有機極性溶媒の添加量の $0.1 \sim 30$ 重量%、好ましくは $1 \sim 20$ 重量%の範囲で選ばれる。

組成物 A は、基本的には、上記ウレタンアクリレート、有機極性溶媒、および支持電解質からなるが、必要に応じて組成物 A には架橋剤や重合開始剤を添加することができる。

本発明が推奨する高分子固体電解質の第2の例は、アクリロイル変性ポリアルキレンオキシドと、有機極性溶媒と、支持電解質を含有する組成物（以下、組成物Bという）を、硬化させて得られる高分子固体電解質である。

組成物Bの調製に使用可能なアクリロイル変性ポリアルキレンオキシドの一つは、一般式（18）で表される単官能アクリロイル変性ポリアルキレンオキシドである。



（式中、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} および R^{30} は、各々水素または1～5の炭素原子を有するアルキル基であり、 j は1以上の整数を表す。）

一般式（18）に於いて、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} および R^{30} は、各々水素または1～5の炭素原子を有するアルキル基であるが、そのアルキル基としては、メチル基、エチル基、*i*-プロピル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基等が挙げられ、互いに同一でも異なってもよく、特に R^{22} は水素、メチル基、 R^{23} は水素、メチル基、 R^{24} は水素、メチル基、 R^{25} は水素、メチル基、エチル基であることが好ましい。

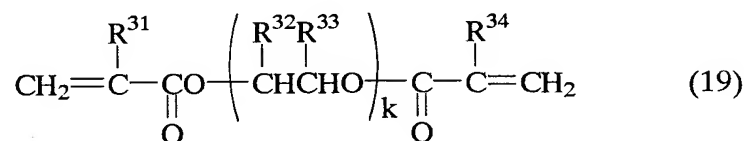
また、一般式（18）の j は、1以上の整数、通常 $1 \leq j \leq 100$ 、好ましくは $2 \leq j \leq 50$ 、さらに好ましくは $2 \leq j \leq 30$ の範囲の整数を示す。

一般式（18）で示される化合物の具体例としては、オキシアルキレンユニットを1～100、好ましくは2～50、さらに好ましくは1～20の範囲で持つメトキシポリエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリプロピレングリコールメタクリレート、エトキシポリエチレングリコールメタクリレート、エトキシポリプロピレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、メトキシポリプロピレングリコールアクリレート、エトキシポリエチレングリコールアクリレート、

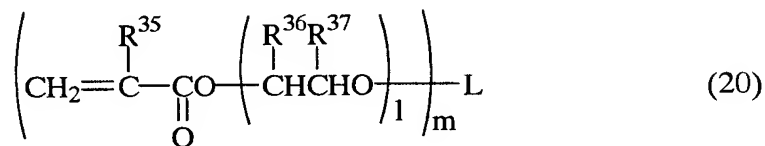
エトキシポリプロピレングリコールアクリレート、またはこれらの混合物等を挙げることができる。

一般式(18)のjが2以上の場合、オキシアルキレンユニットが互いに異なるいわゆる共重合オキシアルキレンユニットを持つものでもよく、例えば、オキシエチレンユニットを1～50、好ましくは1～20の範囲で持ち、かつオキシプロピレンユニットを1～50、好ましくは1～20の範囲で持つところの、メトキシポリ(エチレン・プロピレン)グリコールメタクリレート、エトキシポリ(エチレン・プロピレン)グリコールメタクリレート、メトキシポリ(エチレン・プロピレン)グリコールアクリレート、エトキシポリ(エチレン・プロピレン)グリコールアクリレート、またはこれらの混合物などが挙げられる。

組成物Bの調製に使用可能なアクリロイル変性ポリアルキレンオキシドの他の例には、一般式(19)で示される2官能アクリロイル変性ポリアルキレンオキシドと、一般式(20)で表される多官能アクリロイル変性ポリアルキレンオキシドがある。



(式中、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} および R^{34} は、各々水素または、1～5の炭素原子を有するアルキル基であり、kは1以上の整数を示す。)



(式中、 R^{35} 、 R^{36} 、および R^{37} は、各々水素または1～5の炭素原子を有するアルキル基であり、1は1以上の整数を示し、mは2～4の整数であり、Lはm個の連結基を示す。)

上記一般式(19)において、式中の R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} および R^{34} は、各々水素または、1～5の炭素原子を有するアルキル基であるが、このア

ルキル基としては、メチル基、エチル基、i-プロピル基、n-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基等が挙げられる。特にR³¹は水素、メチル基、R³²は水素、メチル基、R³³は水素、メチル基、R³⁴は水素、メチル基であることが好ましい。

また、一般式(19)中のkは、1以上の整数、通常 $1 \leq k \leq 100$ 、好ましくは $2 \leq k \leq 50$ 、さらに好ましくは $2 \leq k \leq 30$ の範囲の整数を示すが、そうした化合物の具体例は、オキシアルキレンユニットを1~100、好ましくは2~50、さらに好ましくは1~20の範囲で持つポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、またはこれらの混合物等を挙げることができる。

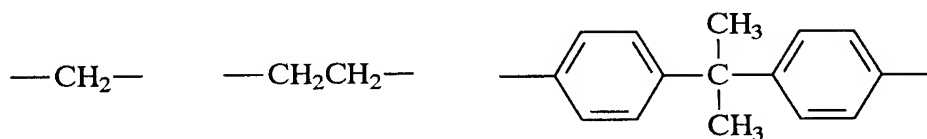
また、kが2以上の場合、オキシアルキレンユニットが互いに異なるいわゆる共重合オキシアルキレンユニットを持つものでもよく、例えば、オキシエチレンユニットを1~50、好ましくは1~20の範囲で持ち、かつオキシプロピレンユニットを1~50、好ましくは1~20の範囲で持つところの、ポリ(エチレン・プロピレン)グリコールジメタクリレート、ポリ(エチレン・プロピレン)グリコールジアクリレート、またはこれらの混合物などが挙げられる。

一般式(20)に於けるR³⁵、R³⁶およびR³⁷は、各々水素または1~5の炭素原子を有するアルキル基であるが、このアルキル基としては、メチル基、エチル基、i-プロピル基、n-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基等が挙げられる。特にR³⁰、R³¹およびR³²は水素、メチル基が好ましい。また、一般式(20)中のlは、1以上の整数、通常 $1 \leq l \leq 100$ 、好ましくは $2 \leq l \leq 50$ さらに好ましくは $2 \leq l \leq 30$ の範囲の整数を示すものである。

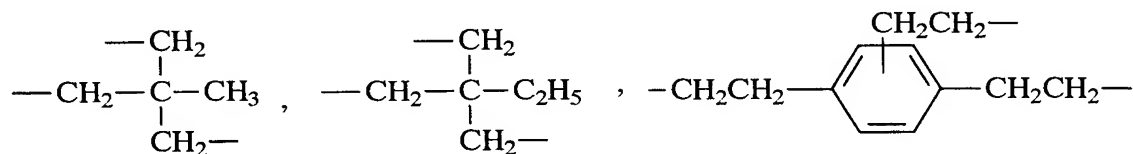
mは連結基Lの連結数であり、 $2 \leq m \leq 4$ の整数を示す。

連結基Lは、通常、炭素数1~30、好ましくは1~20の2価、3価

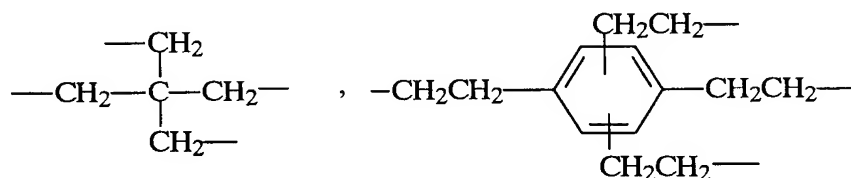
または 4 価の炭化水素基である。2 価炭化水素基としては、アルキレン基、アリーレン基、アリールアルキレン基、アルキルアリーレン基、またはこれらを基本骨格として有する炭化水素基などが挙げられ、具体的には、



などが挙げられる。また、3 価の炭化水素基としては、アルキルトリル基、アリールトリル基、アリールアルキルトリル基、アルキルアリールトリル基、またはこれらを基本骨格として有する炭化水素基などが挙げられ、具体的には



などが挙げられる。また、4 価の炭化水素基としては、アルキルテトラリル基、アリールテトラリル基、アリールアルキルテトラリル基、アルキルアリールテトラリル基、またはこれらを基本骨格として有する炭化水素基などが挙げられ、具体的には



等が挙げられる。

こうした化合物の具体例としては、オキシアルキレンユニットを 1～100、好ましくは 2～50、さらに好ましくは 1～20 の範囲で持つトリメチロールプロパントリ（ポリエチレングリコールアクリレート）、トリメチロールプロパントリ（ポリエチレングリコールメタクリレート）、トリメチロールプロパントリ（ポリプロピレングリコールアクリレート）、トリメチロールプロパントリ（ポリプロピレングリコールメタクリレー

ト)、テトラメチロールメタンテトラ (ポリエチレングリコールアクリレート)、テトラメチロールメタンテトラ (ポリエチレングリコールメタクリレート)、テトラメチロールメタンテトラ (ポリプロピレングリコールアクリレート)、テトラメチロールメタンテトラ (ポリプロピレングリコールメタクリレート)、2, 2-ビス [4- (アクリロキシポリエトキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [4- (メタクリロキシポリエトキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [4- (アクリロキシポリイソプロポキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [4- (メタクリロキシポリイソプロポキシ) フェニル] プロパン、またはこれらの混合物等を挙げることができる。

また、1が2以上の場合、オキシアルキレンユニットが互いに異なるいわゆる共重合オキシアルキレンユニットを持つものでもよく、例えば、オキシエチレンユニットを1~50、好ましくは1~20の範囲で持ち、かつオキシプロピレンユニットを1~50、好ましくは1~20の範囲で持つところの、トリメチロールプロパントリ (ポリ (エチレン・プロピレン) グリコールアクリレート)、トリメチロールプロパントリ (ポリ (エチレン・プロピレン) グリコールメタクリレート)、テトラメチロールメタンテトラ (ポリ (エチレン・プロピレン) グリコールアクリレート)、テトラメチロールメタンテトラ (ポリ (エチレン・プロピレン) グリコールメタクリレート)、またはこれらの混合物などが挙げられる。

一般式 (19) で示される2官能アクリロイル変性ポリアルキレンオキシドと、一般式 (20) で表される多官能アクリロイル変性ポリアルキレンオキシドとは併用することができる。併用する場合、前者対後者の重量比は通常0.01/99.9~99.9/0.01、好ましくは1/99~99/1、さらに好ましくは20/80~80/20の範囲で選ばれる。

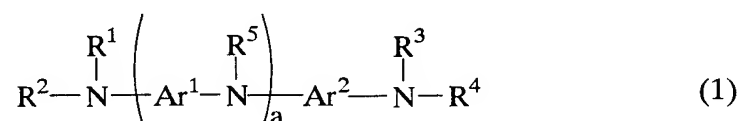
組成物Bは一般式 (18) ~ (20) で示されるアクリロイル変性ポリアルキレンオキシドに有機極性溶媒と支持電解質を混合して調製されるが、有機極性溶媒の配合量は、アクリロイル変性ポリアルキレンオキシドの全

量の 50～800 重量%、好ましくは 100～500 重量%の範囲で選ばれる。また、支持電解質の配合量は、アクリロイル変性ポリアルキレンオキシドと極性有機溶媒の合計量の 1～30 重量%、好ましくは 3～20 重量%の範囲で選ばれる。

組成物 B には、組成物 A と同様、必要に応じて架橋剤や重合開始剤を添加することができ、その添加量は、一般式 (1) で示される化合物およびアクリロイル変性ポリアルキレンオキシドの合計量に対して 0.005～5 重量%、好ましくは 0.01～3 重量%の範囲にある。

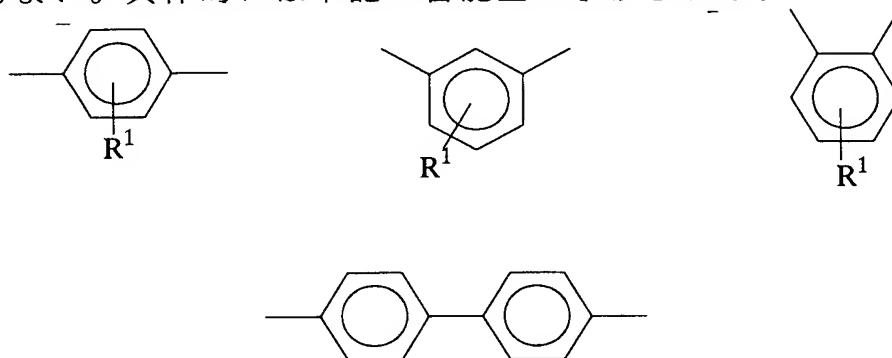
イオン伝導性物質に液系、ゲル化液系又は固体系のいずれを使用する場合であっても、本発明ではこれらイオン伝導性物質に、特定なエレクトロクロミック物質を分散させ、この分散液を使用してエレクトロクロミック素子のイオン伝導性物質層を形成させる。

本発明において、イオン伝導性物質、典型的には、上記した組成物 A 又は B に分散させる必須のエレクトロクロミック物質は、一般式 (1) で表される化合物又はその誘導体である。



一般式 (1) において R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、それぞれ個別に水素または炭素数 1～20、好ましくは 1～12 の炭化水素残基を示すものである。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、それぞれ同一でも異なっても良い。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*n*-ヘキシル基等のアルキル基、また、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基などのアルコキシフェニル基、トリル基、エチルフェニル基等のアルキルフェニル基、フェニル基などの各種のアリール基、アラルキル基およびその誘導体に例示される炭化水素残基または H であることが望ましい。

また、一般式 (1) の Ar^1 および Ar^2 は、それぞれ個別に炭素数 6 ~ 18 の 2 価の芳香族炭化水素残基を示すものであり、同一であっても異なってもよい。具体的には下記の官能基が挙げられる。



(上記の官能基における R^1 は一般式 (1) における R^1 と同一の基である。)

これらの官能基の具体例としては、例えば、p-フェニレン基、m-フェニレン基、p-ビフェニレン基、メチルー p-フェニレン基、エチルー p-フェニレン基、メトキシ-p-フェニレン基、メチルー m-フェニレン基、エチルー m-フェニレン基、メトキシ-m-フェニレン基等の各種のフェニレン基およびその誘導体、前記一般式 (5)、(6) 又は (7) で示される各種のフェニレン基、その誘導体、1, 5-または 2, 7-ナフチレン基、1, 4-または 1, 5-または 2, 6-アントラキノニレン基、2, 4-または 2, 7-フルオレノニレン基、ビレニレン基、2, 7-フェナントラキノニレン基、2, 7-(9-ジシアノメチレン)フルオレノニレン基、ジベンゾトロポンジイル基、ジシアノメチレンジベンゾトロポンジイル基、ベンズアントロニレン基等を包含する 2 価の単環式または縮合多環式芳香族炭化水素残基、2-フェニルベンゾオキサゾールジイル基、2-フェニルベンズイミダゾールジイル基、カルバゾールジイル基、2-フェニルベンゾトリアゾールジイル基、ジベンゾチオフェンジイル基、ジベンゾチオフェノキサイドジイル基、9-アクリドンジイル基、キサントンジイル基、フェノキサジンジイル基等を包含する 2 価のヘテロ原子含有縮合複素環式芳香族炭化水素残基が挙げられる。

一般式(1)におけるaは0以上の整数であり、好ましくは0～10、より好ましくは0～5、さらに好ましくは0～3の整数である。

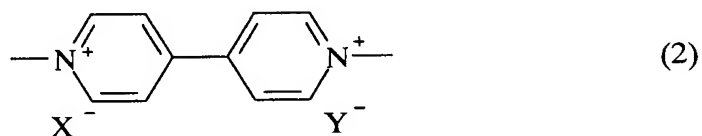
一般式(1)で表される化合物の具体例を例示すると、N, N, N', N' - テトラメチルベンジジン、N, N, N', N' - テトラエチルベンジジン、N, N, N', N' - テトラフェニルベンジジン、N, N, N', N' - テトラベンジルベンジジン、N, N, N', N' - テトラプロピルベンジジン、N, N, N', N' - テトラブチルベンジジン、N, N' - ジフェニル - N, N' - ジトリルベンジジン、N, N, N', N' - テトラトリルベンジジン、N, N' - ジフェニル - N, N' - ジメチルベンジジン、N, N' - ジフェニル - N, N' - ジエチルベンジジン、N, N' - ジフェニル - N, N' - ジプロピルベンジジン、N - メタクリルエチル - N, N', N' - トリエチルベンジジン、N - メタクリルエチル - N, N', N' - トリメチルベンジジン、N - メタクリルメチル - N, N', N' - トリエチルベンジジン、N - メタクリルメチル - N, N', N' - トリメチルベンジジン、N - メタクリルエチル - N, N', N' - トリフェニルベンジジン、N - メタクリルフェニル - N, N', N' - トリメチルベンジジン、N - メタクリルフェニル - N, N', N' - トリエチルベンジジン、N - メタクリルフェニル - N, N', N' - トリフェニルベンジジン、N - メタクリルフェニル - N' - フェニル - N, N' - ジトリルベンジジン、N - アクリルエチル - N, N', N' - トリエチルベンジジン、N - アクリルエチル - N, N', N' - トリメチルベンジジン、N - アクリルメチル - N, N', N' - トリエチルベンジジン、N - アクリルメチル - N, N', N' - トリメチルベンジジン、N - アクリルエチル - N, N', N' - トリフェニルベンジジン、N - アクリルフェニル - N, N', N' - トリメチルベンジジン、N - アクリルフェニル - N, N', N' - トリエチルベンジジン、N - アクリルフェニル - N, N', N' - トリフェニルベンジジン、N - アクリルフェニル - N' - フェニル - N, N' - ジトリルベンジジン、N, N, N', N' - テトラエチルフ

エニレンジアミン、N, N, N', N' - テトラフェニルフェニレンジア
 ミン、N, N, N', N' - テトラベンジルフェニレンジアミン、N, N,
 N', N' - テトラプロピルフェニレンジアミン、N, N, N', N' -
 テトラブチルフェニレンジアミン、N, N' - ジフェニル-N, N' - ジ
 トリルフェニレンジアミン、N, N, N', N' - テトラトリルフェニレ
 ンジアミン、N, N' - ジフェニル-N, N' - ジメチルフェニレンジア
 ミン、N, N' - ジフェニル-N, N' - ジエチルフェニレンジアミン、
 N, N' - ジフェニル-N, N' - ジプロピルフェニレンジアミン、N -
 メタクリルエチル-N, N', N' - トリエチルフェニレンジアミン、
 N - メタクリルエチル-N, N', N' - トリメチルフェニレンジアミ
 ン、N - メタクリルメチル-N, N', N' - トリエチルフェニレンジア
 ミン、N - メタクリルメチル-N, N', N' - トリメチルフェニレンジ
 アミン、N - メタクリルエチル-N, N', N' - トリフェニルフェニレ
 ンジアミン、N - メタクリルフェニルル-N, N', N' - トリメチルフ
 エニレンジアミン、N - メタクリルフェニル-N, N', N' - トリエチ
 ルフェニレンジアミン、N - メタクリルフェニル-N, N', N' - トリ
 フェニルフェニレンジアミン、N - メタクリルフェニル-N' - フェニル
 -N, N' - ジトリルフェニレンジアミン、N - アクリルエチル-N,
 N', N' - トリエチルフェニレンジアミン、N - アクリルエチル-N,
 N', N' - トリメチルフェニレンジアミン、N - アクリルメチル-N,
 N', N' - トリエチルフェニレンジアミン、N - アクリルメチル-N,
 N', N' - トリメチルフェニレンジアミン、N - アクリルエチル-N,
 N', N' - トリフェニルフェニレンジアミン、N - アクリルルフェニル
 ル-N, N', N' - トリメチルフェニレンジアミン、N - アクリルフェ
 ニル-N, N', N' - トリエチルフェニレンジアミン、N - アクリルフ
 エニル-N, N', N' - トリフェニルフェニレンジアミン、N - アクリ
 ルフェニル-N' - フェニル-N, N' - ジトリルフェニレンジアミン等
 を挙げることができる。

本発明においては、一般式（１）で表される化合物と共に、あるいはこれに代えて当該化合物の誘導体をエレクトロクロミック物質として使用することができる。ここでいう誘導体とは、例えば、一般式（１）で示す化合物が、その $R^1 \sim R^5$ の一つまたは二つ以上の炭化水素残基を介して重合した重合体、あるいは一般式（１）で示す化合物が、イオン伝導性物質と結合した化合物を指す。

一般式（１）で表される化合物またはその誘導体のイオン伝導性物質層における濃度は、特に限定されないが、通常、 $0.00001 \sim 50$ 重量％、好ましくは、 $0.0001 \sim 30$ 重量％、さらに好ましくは $0.001 \sim 10$ 重量％程度の範囲にある。そして、一般式（１）で表される化合物またはその誘導体と、多官能アクリロイル変性ポリアルキレンオキシドとの重量比は、通常、 $1/0.001 \sim 1/1$ 、好ましくは $1/0.05 \sim 1/0.5$ の範囲にある。

本発明のイオン伝導性物質層には、上記した一般式（１）で示される化合物またはその誘導体に加えて、さらに一般式（２）で表されるピオロゲン構造を有するエレクトロクロミック物質を分散させることが好ましい。



一般式（２）において、 X^- 、 Y^- は対アニオンを表し、それぞれ同一であっても異なってもよく、ハロゲンアニオン、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CH_3COO^- 、 $CH_3(C_6H_4)SO_3^-$ から選ばれるアニオンを示し、ハロゲンアニオンには、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等が含まれる。

上記ピオロゲン構造を有するエレクトロクロミック物質は、ピオロゲン構造を備えてエレクトロクロミック性を示すものである限り、特に限定されない。従って、ピオロゲン構造を有するエレクトロクロミック物質には、一般式（２）のピオロゲン構造単位そのもの又は該構造を含む単位を繰り返し単位とした重合体、一般式（２）のピオロゲン構造の末端に高分子量

置換基を有する化合物、高分子化合物の分子鎖の一部が一般式（２）のビオロゲン構造を有する基で置換された化合物が含まれる。

一般式（２）のビオロゲン構造を含む単位を繰り返し単位とした高分子化合物は、ビオロゲン構造を側鎖として有する側鎖型高分子化合物でも、ビオロゲン構造を主鎖中に有する主鎖型高分子化合物のどちらでも良い。側鎖型高分子化合物における主鎖部分の繰り返し単位は、特に限定されなく、例えば、炭化水素単位、含酸素炭化水素単位、含窒素炭化水素単位、ポリシロキサン単位、またはこれらの共重合単位などの何れでも差し支えない。

一般式（２）で表される構造を有する化合物の具体例として、N，N'－ジヘプチルビピリジニウムジブロマイド、N，N'－ジヘプチルビピリジニウムジクロライド、N，N'－ジヘプチルビピリジニウムジパークロレート、N，N'－ジヘプチルビピリジニウムジテトラフロロボレート、N，N'－ジヘプチルビピリジニウムジヘキサフロロホスフェート、N，N'－ジヘキシルビピリジニウムジブロマイド、N，N'－ジヘキシルビピリジニウムジクロライド、N，N'－ジヘキシルビピリジニウムジパークロレート、N，N'－ジヘキシルビピリジニウムジテトラフロロボレート、N，N'－ジヘキシルビピリジニウムジヘキサフロロホスフェート、N，N'－ジプロピルビピリジニウムジブロマイド、N，N'－ジプロピルビピリジニウムジクロライド、N，N'－ジプロピルビピリジニウムジパークロレート、N，N'－ジプロピルビピリジニウムジテトラフロロボレート、N，N'－ジプロピルビピリジニウムジヘキサフロロホスフェート、N，N'－ジベンジルビピリジニウムジブロマイド、N，N'－ジベンジルビピリジニウムジパークロレート、N，N'－ジベンジルビピリジニウムジテトラフロロボレート、N，N'－ジベンジルビピリジニウムジヘキサフロロホスフェート、N，N'－ジメタクリロイルエチルビピリジニウムジブロマイド、N，N'－ジメタクリロイルエチルビピリジニウムジクロライド、N，N'－ジメタクリロイルエチルビピリジニウムジパー

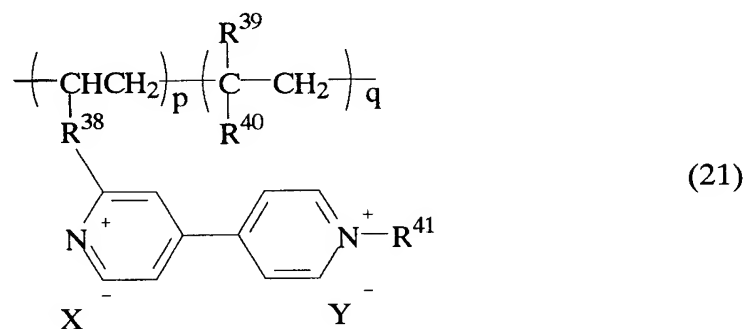
クロレート、N，N'－ジメタクリロイルエチルビピリジニウムジテトラ
フロロボレート、N，N'－ジメタクリロイルエチルビピリジニウムジヘ
キサフロロホスフェート、N，N'－ジアクリロイルエチルビピリジニウ
ムジブロマイド、N，N'－ジアクリロイルエチルビピリジニウムジクロ
ライド、N，N'－ジアクリロイルエチルビピリジニウムジパークロレー
ト、N，N'－ジアクリロイルエチルビピリジニウムジテトラフロロボレ
ート、N，N'－ジアクリロイルエチルビピリジニウムジヘキサフロロホ
スフェート、N，N'－ジメタクリロイルメチルビピリジニウムジブロマ
イド、N，N'－ジメタクリロイルメチルビピリジニウムジクロライド、
N，N'－ジメタクリロイルメチルビピリジニウムジパークロレート、N，
N'－ジメタクリロイルメチルビピリジニウムジテトラフロロボレート、
N，N'－ジメタクリロイルメチルビピリジニウムジヘキサフロロホスフ
ェート、N，N'－ジアクリロイルメチルビピリジニウムジブロマイド、
N，N'－ジアクリロイルメチルビピリジニウムジパークロレート、N，
N'－ジアクリロイルメチルビピリジニウムジテトラフロロボレート、N，
N'－ジアクリロイルメチルビピリジニウムジヘキサフロロホスフェート、
N－ヘプチル－N'－メタクリロイルエチルビピリジニウムジブロマイド、
N－ヘプチル－N'－メタクリロイルエチルビピリジニウムジクロライド、
N－ヘプチル－N'－メタクリロイルエチルビピリジニウムジパークロレ
ート、N－ヘプチル－N'－メタクリロイルエチルビピリジニウムジジテ
トラフロロボレート、N－ヘプチル－N'－メタクリロイルエチルビピリ
ジニウムジヘキサフロロホスフェート、N－ヘプチル－N'－メタクリロ
イルエチルビピリジニウムジブロマイド、N－ヘキシル－N'－メタクリ
ロイルエチルビピリジニウムジクロライド、N－ヘキシル－N'－メタク
リロイルエチルビピリジニウムジパークロレート、N－ヘキシル－N'－
メタクリロイルエチルビピリジニウムジジテトラフロロボレート、N－ヘ
キシル－N'－メタクリロイルエチルビピリジニウムジヘキサフロロホス
フェート、N－ベンジル－N'－メタクリロイルエチルビピリジニウムジ

ブロマイド、N-ベンジル-N'-メタクリロイルエチルビピリジニウムジクロライド、N-ベンジル-N'-メタクリロイルエチルビピリジニウムジパークロレート、N-ベンジル-N'-メタクリロイルエチルビピリジニウムジジテトラフロロボレート、N-ベンジル-N'-メタクリロイルエチルビピリジニウムジヘキサフロロホスフェート、N-ブチル-N'-メタクリロイルエチルビピリジニウムジブロマイド、N-ブチル-N'-メタクリロイルエチルビピリジニウムジクロライド、N-ブチル-N'-メタクリロイルエチルビピリジニウムジパークロレート、N-ブチル-N'-メタクリロイルエチルビピリジニウムジジテトラフロロボレート、N-ブチル-N'-メタクリロイルエチルビピリジニウムジヘキサフロロホスフェート、N-プロピル-N'-メタクリロイルエチルビピリジニウムジブロマイド、N-プロピル-N'-メタクリロイルエチルビピリジニウムジクロライド、N-プロピル-N'-メタクリロイルエチルビピリジニウムジパークロレート、N-プロピル-N'-メタクリロイルエチルビピリジニウムジジテトラフロロボレート、N-プロピル-N'-メタクリロイルエチルビピリジニウムジヘキサフロロホスフェート、N-ヘブチル-N'-メタクリロイルメチルビピリジニウムジブロマイド、N-ヘブチル-N'-メタクリロイルメチルビピリジニウムジクロライド、N-ヘブチル-N'-メタクリロイルメチルビピリジニウムジパークロレート、N-ヘブチル-N'-メタクリロイルメチルビピリジニウムジジテトラフロロボレート、N-ヘブチル-N'-メタクリロイルメチルビピリジニウムジヘキサフロロホスフェート、N-ヘブチル-N'-メタクリロイルメチルビピリジニウムジブロマイド、N-ヘキシル-N'-メタクリロイルメチルビピリジニウムジクロライド、N-ヘキシル-N'-メタクリロイルメチルビピリジニウムジパークロレート、N-ヘキシル-N'-メタクリロイルメチルビピリジニウムジジテトラフロロボレート、N-ヘキシル-N'-メタクリロイルメチルビピリジニウムジヘキサフロロホスフェート、N-ベンジル-N'-メタクリロイルメチルビピリジニウムジブロマイド、

N-ベンジル-N'-メタクリロイルメチルビピリジニウムジクロライド、
N-ベンジル-N'-メタクリロイルメチルビピリジニウムジパークロレ-
ート、N-ベンジル-N'-メタクリロイルメチルビピリジニウムジジテ
トラフロロボレート、N-ベンジル-N'-メタクリロイルメチルビピリ
ジニウムジヘキサフロロホスフェート、N-ブチル-N'-メタクリロイ
ルメチルビピリジニウムジブロマイド、N-ブチル-N'-メタクリロイ
ルメチルビピリジニウムジクロライド、N-ブチル-N'-メタクリロイ
ルメチルビピリジニウムジパークロレート、N-ブチル-N'-メタクリ
ロイルメチルビピリジニウムジジテトラフロロボレート、N-ブチル-
N'-メタクリロイルメチルビピリジニウムジヘキサフロロホスフェート、
N-プロピル-N'-メタクリロイルメチルビピリジニウムジブロマイド、
N-プロピル-N'-メタクリロイルメチルビピリジニウムジクロライド、
N-プロピル-N'-メタクリロイルメチルビピリジニウムジパークロレ-
ート、N-プロピル-N'-メタクリロイルメチルビピリジニウムジジテ
トラフロロボレート、N-プロピル-N'-メタクリロイルメチルビピリ
ジニウムジヘキサフロロホスフェート、N-ヘプチル-N'-メタクリロ
イルフェニルビピリジニウムジブロマイド、N-ヘプチル-N'-メタク
リロイルフェニルビピリジニウムジクロライド、N-ヘプチル-N'-メ
タクリロイルフェニルビピリジニウムジパークロレート、N-ヘプチル-
N'-メタクリロイルフェニルビピリジニウムジジテトラフロロボレート、
N-ヘプチル-N'-メタクリロイルフェニルビピリジニウムジヘキサフ
ロロホスフェート、N-ヘプチル-N'-メタクリロイルフェニルビピリ
ジニウムジブロマイド、N-ヘキシル-N'-メタクリロイルフェニルビ
ピリジニウムジクロライド、N-ヘキシル-N'-メタクリロイルフェニ
ルビピリジニウムジパークロレート、N-ヘキシル-N'-メタクリロイ
ルフェニルビピリジニウムジジテトラフロロボレート、N-ヘキシル-
N'-メタクリロイルフェニルビピリジニウムジヘキサフロロホスフェ-
ート、N-ベンジル-N'-メタクリロイルフェニルビピリジニウムジブロ

マイド、N-ベンジル-N'-メタクリロイルフェニルビピリジニウムジクロライド、N-ベンジル-N'-メタクリロイルフェニルビピリジニウムジパークロレート、N-ベンジル-N'-メタクリロイルフェニルビピリジニウムジジテトラフロロボレート、N-ベンジル-N'-メタクリロイルフェニルビピリジニウムジヘキサフロロホスフェート、N-ブチル-N'-メタクリロイルフェニルビピリジニウムジブロマイド、N-ブチル-N'-メタクリロイルフェニルビピリジニウムジクロライド、N-ブチル-N'-メタクリロイルフェニルビピリジニウムジパークロレート、N-ブチル-N'-メタクリロイルフェニルビピリジニウムジジテトラフロロボレート、N-ブチル-N'-メタクリロイルフェニルビピリジニウムジヘキサフロロホスフェート、N-プロピル-N'-メタクリロイルフェニルビピリジニウムジブロマイド、N-プロピル-N'-メタクリロイルフェニルビピリジニウムジクロライド、N-プロピル-N'-メタクリロイルフェニルビピリジニウムジパークロレート、N-プロピル-N'-メタクリロイルフェニルビピリジニウムジジテトラフロロボレート、N-プロピル-N'-メタクリロイルフェニルビピリジニウムジヘキサフロロホスフェートなどが挙げられる。

ビオロゲン構造化合物の他の例は、下記の一般式(21)で表される重合体または共重合体である。



一般式(21)中、pは1以上の整数、好ましくは1～1000の整数、qは0以上の整数、好ましくは0～1000の整数を示す。また、R³⁸は炭素数1～20、好ましくは1～12の2価の炭化水素残基または単な

る共有結合（即ち、上記炭化水素残基を介さずポリマー鎖に直接ビオロゲン基が結合した形態）を示し、該炭化水素残基としては、炭化水素基または含酸素炭化水素基が挙げられる。上記炭化水素基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基等の脂肪族炭化水素基、フェニレン基、ビフェニレン基、ベンジリデン基等の芳香族炭化水素基などが挙げられ、また、含酸素炭化水素基としては $-OCH_2-$ 基、 $-OCH_2CH_2-$ 基、 $-OCH_2CH_2CH_2-$ 基等の脂肪族アルコキシレン基、 $-OCH_2CH_2O-$ 基、 $-OCH_2CH_2CH_2O-$ 基等の脂肪族ジアルコキシレン基、 $-O(C_6H_4)-$ 基、 $-OCH_2(C_6H_4)-$ 基等の芳香族アリーロキシ基、 $-O(C_6H_4)O-$ 基、 $-OCH_2(C_6H_4)O-$ 基等の芳香族ジアリーロキシ基等が挙げられる。

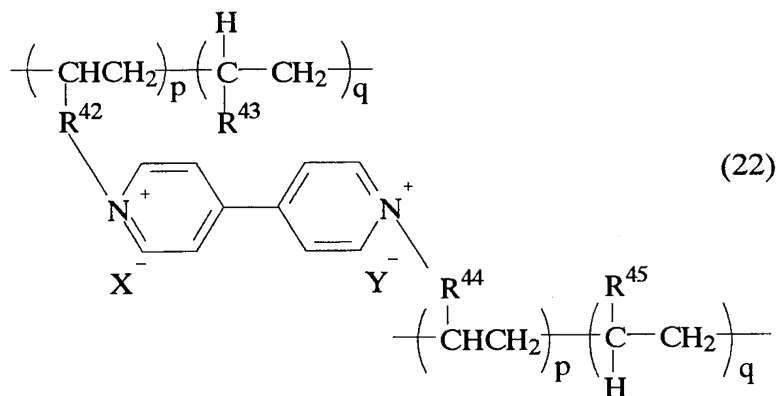
X^- 、 Y^- はビオロゲンの対アニオンで一価の陰イオンを示し、それぞれ同一でも異なってもよく、例えば、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等のハロゲンアニオンまたは ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CH_3COO^- 、 $CH_3(C_6H_4)SO_3^-$ 等が挙げられる。

R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} は炭素数 1～20、好ましくは 1～12 の炭化水素基、ヘテロ原子含有置換基基、ハロゲン原子を表し、該炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基、ベンジル基、ナフチル基等のアリール基等が挙げられ、ヘテロ原子含有置換基としては、炭素数 1～20、好ましくは 1～12 の含酸素炭化水素基やアミド基、アミノ基、シアノ基などが挙げられ、該含酸素炭化水素基としては、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシル基、フェノキシ基、トリロキシ等のアリーロキシ基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基などが挙げられる。

なお、一般式（21）で表される化合物が共重合体の場合、その繰り返し単位の共重合様式は、ブロック、ランダム、交互のいずれでもよい。

ビオロゲン構造を有する化合物の他の例は、下記の一般式（22）で表

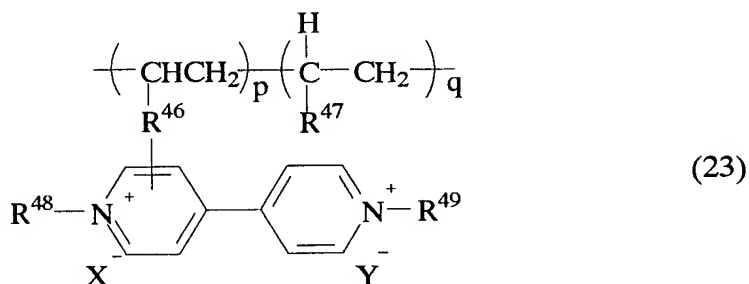
される重合体または共重合体である。



一般式(22)において、 p 、 q および X^- 、 Y^- は一般式(21)と同様のものを表すが、 $q = 0$ であることがより望ましい。 R^{42} 、 R^{44} は各々一般式(21)の R^{38} と同じものを表し、各々同一でも異なってもよい。また、 R^{43} 、 R^{45} は一般式(21)の R^{39} と同じものを表し、各々同一でも異なってもよい。

なお、一般式(22)で表される化合物が共重合体の場合、その繰り返し単位の共重合様式は、ブロック、ランダム、交互のいずれでもよい。

ビオロゲン構造を有する化合物の別の例は、下記一般式(23)で表される重合体または共重合体である。

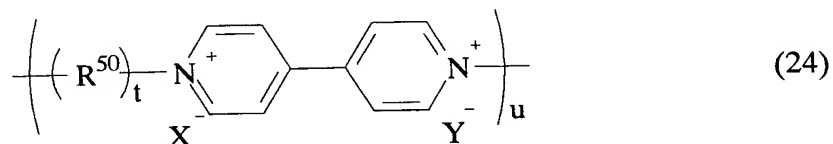


一般式(23)において、 p 、 q および X^- 、 Y^- は一般式(21)と同様のものを表すが、 $q = 0$ であることがより望ましい。 R^{46} は一般式(25)の R^{38} と同じものを表し、 R^{47} 、 R^{48} 、 R^{49} は一般式(25)の R^{39} と同じものを表し、各々同一でも異なってもよい。

なお、一般式(27)で表される化合物が共重合体の場合、その繰り返し

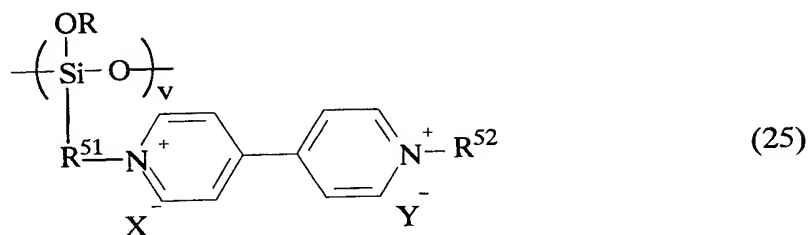
し単位の共重合様式は、ブロック、ランダム、交互のいずれでもよい。

さらに別の例としては、下記一般式（24）で表される重合体が挙げられる。



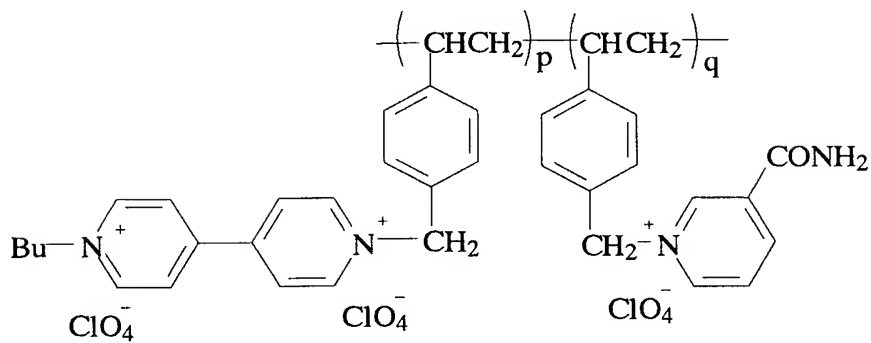
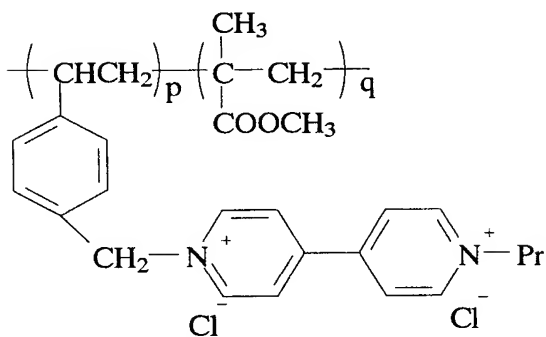
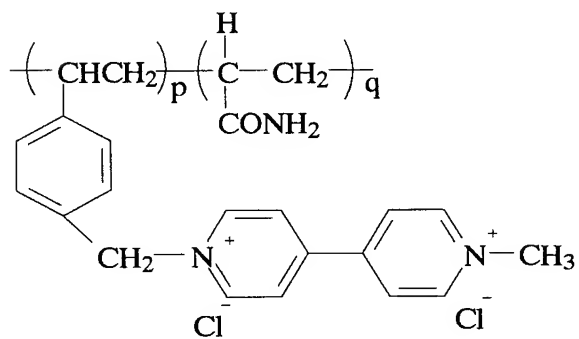
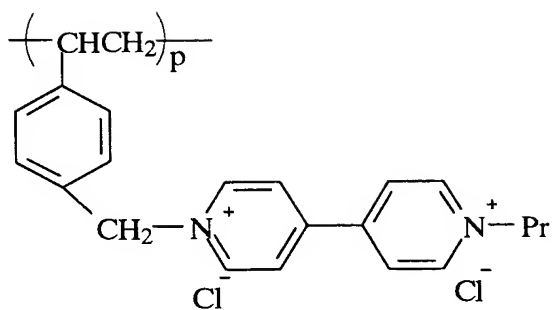
一般式（24）において、 t は0以上の整数を示し、好ましくは0～20であり、 u は1～1000の整数を示す。また、 R^{50} は一般式（21）の R^{38} と同じものを示す。

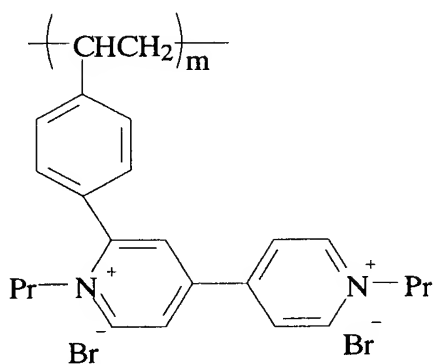
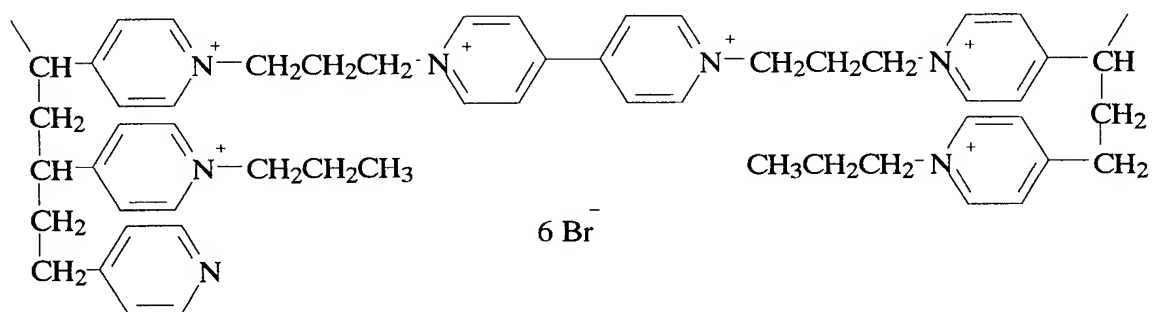
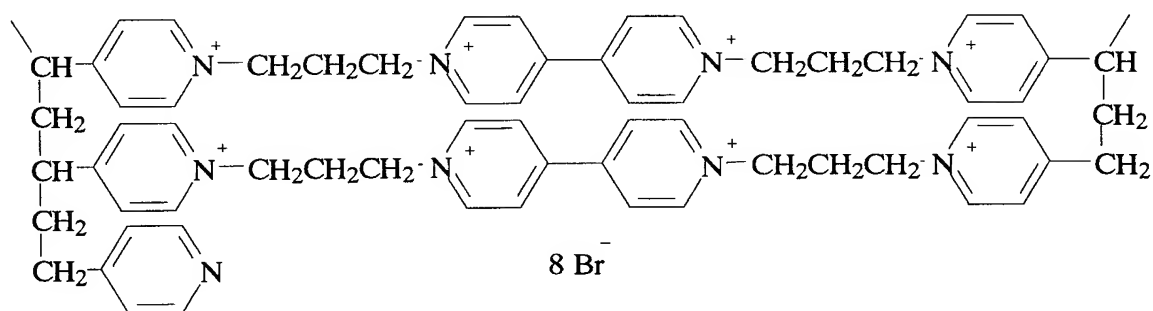
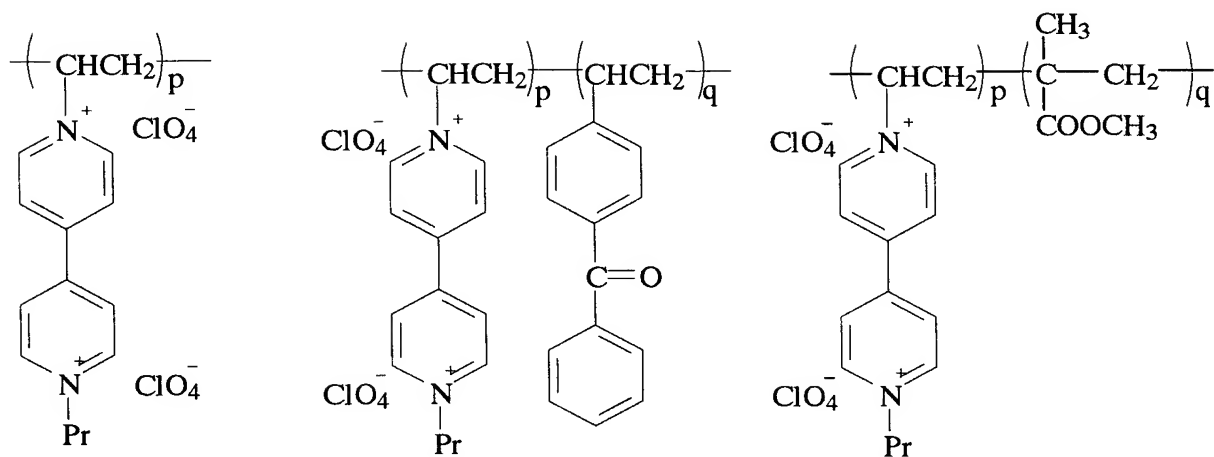
さらに、ビオロゲン構造を有する化合物の別の例は、下記一般式（25）で表される重合体または共重合体である。

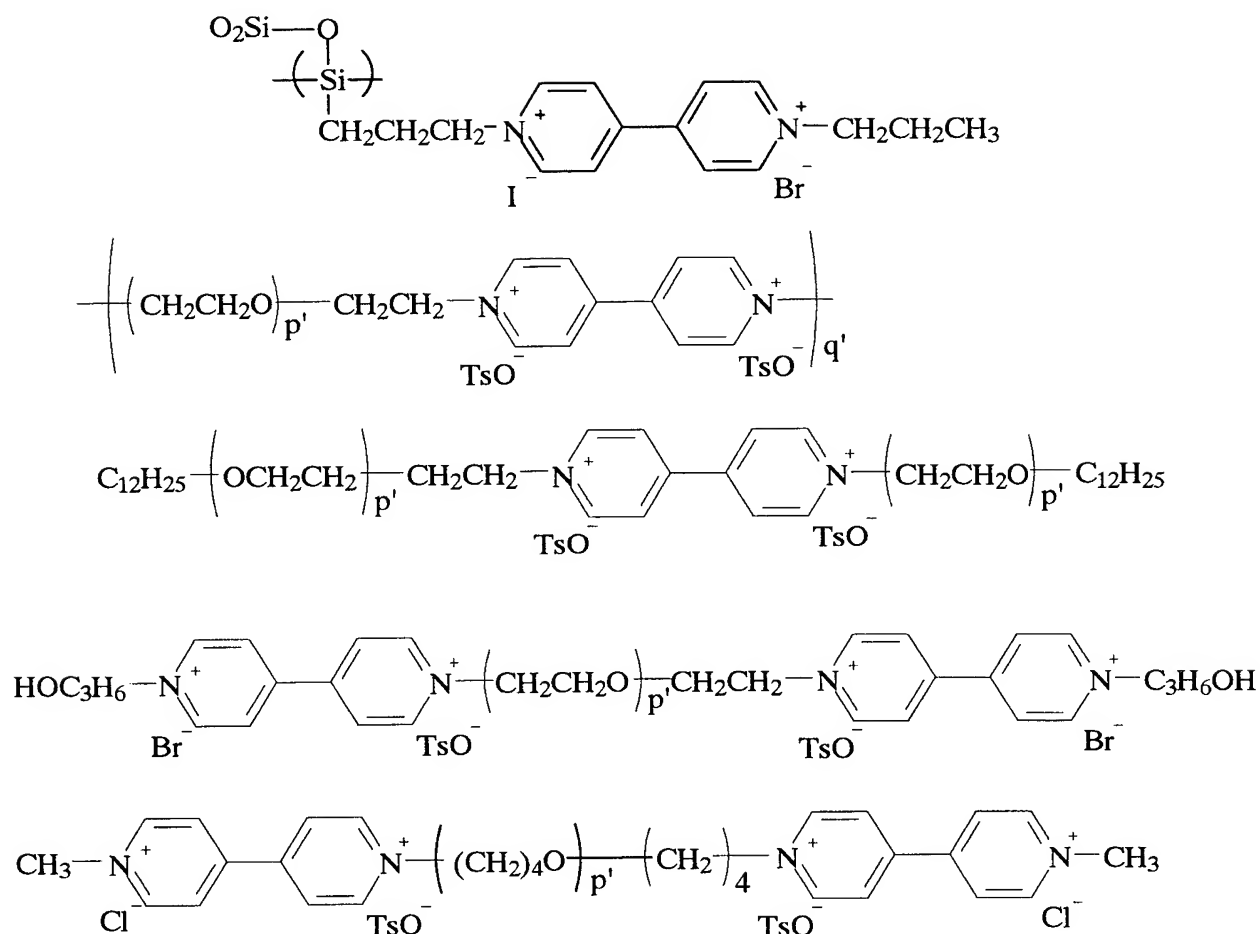


一般式（25）において、 v は1以上の整数を示し、好ましくは1～1000である。 R^{51} は一般式（21）の R^{38} と同じものを示し、 R^{52} は一般式（21）の R^{41} と同じものを示す。

上記の一般式（25）～（29）で示されるビオロゲン構造化合物の具体例と、一般式（25）～（29）には包含されないが、本発明で使用可能なビオロゲン構造化合物の具体例を摘記すれば、次の通りである。具体例を表す式に於いて、Prはプロピル基を示し、 p ， q は一般式（21）で定義したところと同じである。







$$(p' = 0 \sim 20, \quad q' = 1 \sim 20)$$

一般式(2)で表されるビオロゲン構造を有する化合物のイオン伝導性物質層における濃度は、任意に選ぶことができるが、通常は0.00001~50重量%、好ましくは、0.0001~30重量%、さらに好ましくは0.001~10重量%程度の範囲にある。

また、必要であれば、一般式（１）で表されるエレクトロクロミック化合物又は一般式（２）で表される構造を有する化合物に、発色を助長する化合物をドーピングさせることができる。

本発明によれば、エレクトロクロミック素子のイオン伝導性物質層は、一般式（１）で表される化合物又はその誘導体からなるエレクトロクロミ

ック物質を必須に含有し、所望によりさらに一般式（２）で表される構造を有する化合物（エレクトロクロミック物質）を含有したイオン伝導性物質で形成される。

イオン伝導性物質層の形成は任意の方法が採用可能である。例えば、使用するイオン伝導性物質が液系又はゲル化液系の場合、２枚の導電基板（これを対向導電基板と呼ぶ）を適当な間隔で対向させて周縁部をシールした対向導電基板の間に、エレクトロクロミック物質が分散されているイオン伝導性物質を、真空注入法、大気注入法、メニスカス法等によって注入する方法が採用できる。また、イオン伝導性物質の種類によっては、スパッタリング法、蒸着法、ゾルゲル法等によって一方の導電基板上に、エレクトロクロミック物質含有イオン伝導性物質層を形成させた後、他方の導電基板を合わせる方法や、あるいはエレクトロクロミック物質含有イオン伝導性物質を予めフィルム状に成形し、合わせ板ガラスを製造する要領で本発明のエレクトロクロミック素子を得ることもできる。

また、使用するイオン伝導性物質が固定系である場合、とりわけ、先に説明した組成物 A 又は B を使用する場合にあっては、エレクトロクロミック物質を含有する未固化状態の組成物 A 又は B を、周縁部をシールした対向導電基板の隙間に、真空注入法、大気注入法、メニスカス法等によって注入した後、適宜な方法で組成物を固化させる方法が採用できる。

〔図面の簡単な説明〕

第 1 図は本発明のエレクトロクロミック素子の断面図である。

第 2 図は本発明のエレクトロクロミックミラーの断面図である。

第 3 図は実施例 1 で得たエレクトロクロミック素子の光学密度変化 (dOD) を示すグラフである。

以下、本発明に係るエレクトロクロミック素子の構成を第 1 図に沿って説明する。

第 1 図に示されるエレクトロクロミック素子は、透明基板(1)の一方の

面に透明電極層(2)が形成された2枚の透明導電性基板を、透明電極層(2)が内側を向くよう対向させ、その間隙にエレクトロクロミック物質含有イオン伝導性物質層(3)を挟持させてなるものである。

このエレクトロクロミック素子は次の方法で作成することができる。2枚の透明基板(1)の片面に、それぞれ適宜の方法で透明電極層(2)を形成して透明導電基板を得る。このようにして得られた2枚の透明導電基板を、それぞれの透明電極層(2)が内側に位置する関係で、かつ1～1000 μ m程度の間隔で対向させ、注入口となる一部分を除いて全周をシール材(6)でシールし、注入口付きの空セルを作成する。次に、エレクトロクロミック物質が分散されているイオン伝導性物質を、注入口から注入してここを封止することで本発明のエレクトロクロミック素子を得ることができる。

なお、エレクトロクロミック物質を分散させた組成物A又はBを使用してイオン伝導性物質層(3)を形成する場合には、当該組成物を導電基板の間隙に注入した後、硬化させる方法が通常採用される。硬化方法としては、特に限定されないが、光による方法、熱による方法、経時的に硬化する反応液を注入直前に組成物A又はBに混合した後、直ちにセル内に注入して硬化させる方法等が採用できる。注入口は適宜に封止される。

2枚の導電基板を対向させる際、両者の間隔を一定に確保するためにスペーサーを用いることができる。スペーサーとしては、特に限定されないが、ガラス、ポリマー等で作成されたビーズまたはシートを用いることができる。スペーサーは、対向する導電基板の間隙に挿入したり、導電基板の電極上に樹脂等の絶縁物で構成される突起状物を形成する方法等より設けることができる。

本発明のエレクトロクロミック素子の代表的な構成例は、第1図に示すとおりであるが、本発明のエレクトロクロミック素子には、必要に応じて、紫外線反射層や紫外線吸収層などの紫外線カット層、素子全体もしくは各膜層の表面保護を目的とするオーバーコート層、素子を防眩ミラーとして

使用するための反射板などを付設することができる。紫外線カット層は、透明基板(1)の外界側もしくは透明電極層(2)とイオン伝導性物質層(3)との層間に、オーバーコート層は、透明基板(1)の外界側に、反射板は一方の透明基板(1)外界側に設けるのが一般的である。反射板が導電性を備えていれば、透明電極層(2)を導電性反射板に置き換えることも可能である。

ちなみに、第2図に示すようなエレクトロクロミックミラーは、第1図に示すエレクトロクロミック素子において、透明電極層(2)を形成した2枚の透明導電性基板の一方を、基板(5)に反射性パラジウム電極層(4)を設けた導電基板に置き換えた構成にある。

本発明のエレクトロクロミック素子は、特定のエレクトロクロミック化合物がイオン伝導性物質層に加えられているため、応答速度が速く、着色濃度、色調の調節が容易であり、しかも十分な耐久性を備えている。本発明のエレクトロクロミック素子は、比較的容易にかつ安価に製造することができる。また、イオン伝導性物質層の形成に固体電解質を用いることが容易であり、したがって、電解質溶液が飛び散ることがなく、大型で安全性が高いエレクトロクロミック素子を作ることができる。

以上のことから、本発明のエレクトロクロミック素子は、建物や自動車等の乗り物用に代表される調光窓や、装飾用、間仕切り用などの他、自動車用防眩ミラー等に好適に使用することができる。

以下に実施例を挙げ、本発明を具体的に説明するが、本発明は実施例に制限されるものではない。

実施例 1

(1) ビオロゲン化合物の合成

ビピリジル 3.12 g (20 mmol) をフラスコ中で 100 ml のアセトニトリルに溶解させ、ここに n-ヘプチルブロマイド 7.16 g

(40 mmol)を加えた。

アセトニトリルの還流温度で12時間反応させ、析出した固体を濾別、乾燥してN,N'-ジヘプチルビピリジニウムジブロマイド8.74 g (17 mmol)を得た。

(2) エレクトロクロミック素子の作製

透明電極としてITO薄膜が片面に付いた基板のITO薄膜側の周辺部に、一部分を除いてエポキシ系接着剤を線状に塗布した。この上にITO被覆された透明ガラス基板を、ITO面同士が向かい合うように重ね合わせ、加圧しながら接着剤を硬化させ、注入口付き空セルを作製した。

一方、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（新中村化学工業株式会社製 MEO4）[オキシエチレンユニット数4] 1.0 g、ポリエチレングリコールジメタクリレート（新中村化学工業株式会社製 9G）[オキシエチレンユニット数9] 0.02 g、γ-ブチロラクトン 4.0 gの混合溶液に、過塩素酸リチウム0.4 gを添加し、均一溶液とした。暗室内で、上記均一溶液に光重合開始剤である1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン（メルク社製、商品名「ダイキュアー1116」）0.02 gを添加し、均一溶液を得た。ここに上記(1)で合成したN,N'-ジヘプチルビピリジニウムジブロマイド 1.00 g (1.84 mmol)と、東京化成製N,N,N',N'-テトラメチルベンジジン0.442 g (1.84 mmol)を加えて均一化させ、脱気後、上述のようにして作成したセルの注入口より電解質前駆体として注入した。

注入口をエポキシ系接着剤で封止した後、透明基板側から蛍光灯の光を当てて電解質前駆体を硬化させ、エレクトロクロミック性高分子固体電解質を得た。このようにして全固体型エレクトロクロミック素子を得た。

この素子は組み立てた時点では着色しておらず、透過率は約90%であった。また、電圧を印加すると応答性に優れ、良好なエレクトロクロミック特性を示した。すなわち、1.0 Vの電圧を印加すると緑色に着色し、

633 nmの光の透過率は約20%となった。

このエレクトロクロミック素子のdODを測定したグラフを第3図に示す。

実施例 2

(1) エレクトロクロミック化合物およびピオロゲン化合物の合成

ベンジジンと3当量のエチルクロライドとの反応で得られたN, N, N'-トリエチルベンジジンに、アルカリ触媒下でクロロエタノールを反応させ、N-ヒドロキシエチル-N, N', N'-トリエチルベンジジンを得た。この化合物6.25 g (20 mmol) を50 mlの塩化メチレンに溶かし、トリエチルアミン存在下で、メタクリル酸クロライド2.30 g (22 mmol) の塩化メチレン20 ml溶液を滴下した。反応後、反応溶液を水洗し、硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を留去して6.85 g (18 mmol) のN-メタクリルエチル-N, N', N'-トリエチルベンジジンを得た。

一方、メタノール中で、ビビリジルとヘプチルブロマイドとを等モル量で反応させて、モノ置換体N-ヘプチルビビリジニウムブロマイドを得た。このN-ヘプチルビビリジニウムブロマイド7.06 g (21 mmol) をメタノール150 mlに溶解させ、2-ブロモエチルメタクリレート11.39 g (21 mmol) を加えて、室温で24時間攪拌し、N-ヘプチル-N'-メタクリルエチルビビリジニウムジブロマイドを得た。

(2) エレクトロクロミックミラーの作製

高反射性電極としてパラジウム薄膜の付いた基板のパラジウム薄膜側周辺部に、一部分を除いてエポキシ系接着剤を線状に塗布した。この上にSnO₂被覆された透明ガラス基板を、SnO₂面とパラジウム薄膜層とが向かい合うように重ね合わせ、加圧しながら接着剤を硬化させ、注入口付き空セルを作製した。

一方、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（新中村化

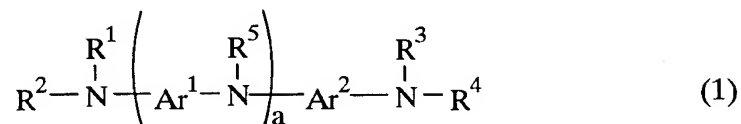
学工業株式会社製 MEO4) [オキシエチレンユニット数4] 1.0 g、ポリエチレングリコールジメタクリレート (新中村化学工業株式会社製 9G) [オキシエチレンユニット数9] 0.02 g、 γ -ブチロラクトン 4.0 gの混合溶液に、過塩素酸リチウム 0.4 gを添加して均一溶液とした。暗室内で、上記均一溶液に光重合開始剤である1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン (メルク社製、商品名「ダイキュア-1116」) 0.02 gを添加し、さらに、(1)で得られたN-ヘブチル-N'-メタクリルエチルビビリジニウムジブロマイド 2 gとN-メタクリルエチル-N, N', N'-トリエチルベンジジン 2 gとを加え得られた均一溶液を脱気後、上述のようにして作成したセルの注入口より電解質前駆体として注入した。

注入口をエポキシ系接着剤で封止した後、透明基板側から蛍光灯の光を当てて電解質前駆体を硬化させ、エレクトロクロミック性高分子固体電解質を得た。このようにして第2図に示す構成の全固体型エレクトロクロミックミラーを得た。

このミラーは組み立てた時点では着色しておらず、反射率は約85%であった。また、電圧を印可すると応答性に優れ、良好なエレクトロクロミック特性を示した。すなわち、1.5 Vの電圧を印可すると緑色に着色し、反射率は約15%となった。

請 求 の 範 囲

1. 少なくとも一方が透明である 2 枚の導電基板の間に、一般式 (1) で示されるエレクトロクロミック物質を含有するイオン伝導性物質層を設けたエレクトロクロミック素子。



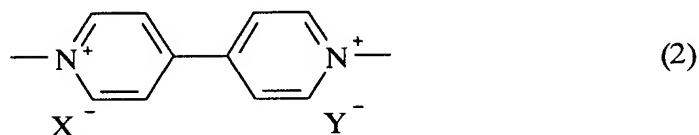
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 はそれぞれ個別に水素または炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基または芳香族炭化水素基を示し、それぞれ同一でも異なっても良く、 Ar^1 および Ar^2 はそれぞれ個別に 2 価の芳香族炭化水素残基を示し、それぞれ同一でも異なっても良い。 a は 0 以上の整数を表す。)

2. 一般式 (1) で示されるエレクトロクロミック物質が、 N 、 N 、 N' 、 N' - テトラメチルベンジジン、 N 、 N 、 N' 、 N' - テトラエチルベンジジン、 N 、 N 、 N' 、 N' - テトラフェニルベンジジン、 N 、 N 、 N' 、 N' - テトラベンジルベンジジン、 N 、 N 、 N' 、 N' - テトラプロピルベンジジン、 N 、 N 、 N' 、 N' - テトラブチルベンジジン、 N 、 N' - ジフェニル - N 、 N' - ジトリルベンジジン、 N 、 N 、 N' 、 N' - テトラトリルベンジジン、 N 、 N' - ジフェニル - N 、 N' - ジメチルベンジジン、 N 、 N' - ジフェニル - N 、 N' - ジエチルベンジジン、 N 、 N' - ジフェニル - N 、 N' - ジプロピルベンジジン、 N - メタクリルエチル - N 、 N' 、 N' - トリエチルベンジジン、 N - メタクリルエチル - N 、 N' 、 N' - トリメチルベンジジン、 N - メタクリルメチル - N 、 N' 、 N' - トリエチルベンジジン、 N - メタクリルメチル - N 、 N' 、 N' - トリメチルベンジジン、 N - メタクリルエチル - N 、 N' 、 N' -

トリフェニルベンジジン、N-メタクリルフェニルル-N, N', N'-トリメチルベンジジン、N-メタクリルフェニルル-N, N', N'-トリエチルベンジジン、N-メタクリルフェニルル-N, N', N'-トリフェニルベンジジン、N-メタクリルフェニルル-N'-フェニルル-N, N'-ジトリルベンジジン、N-アクリルエチルル-N, N', N'-トリエチルベンジジン、N-アクリルエチルル-N, N', N'-トリメチルベンジジン、N-アクリルメチルル-N, N', N'-トリエチルベンジジン、N-アクリルメチルル-N, N', N'-トリメチルベンジジン、N-アクリルエチルル-N, N', N'-トリフェニルベンジジン、N-アクリルルフェニルル-N, N', N'-トリメチルベンジジン、N-アクリルフェニルル-N, N', N'-トリエチルベンジジン、N-アクリルフェニルル-N, N', N'-トリフェニルベンジジン、N-アクリルフェニルル-N'-フェニルル-N, N'-ジトリルベンジジン、N, N, N', N'-テトラエチルフェニレンジアミン、N, N, N', N'-テトラフェニルフェニレンジアミン、N, N, N', N'-テトラベンジルフェニレンジアミン、N, N, N', N'-テトラプロピルフェニレンジアミン、N, N, N', N'-テトラブチルフェニレンジアミン、N, N'-ジフェニルル-N, N'-ジトリルフェニレンジアミン、N, N, N', N'-テトラトリルフェニレンジアミン、N, N'-ジフェニルル-N, N'-ジメチルフェニレンジアミン、N, N'-ジフェニルル-N, N'-ジエチルフェニレンジアミン、N, N'-ジフェニルル-N, N'-ジプロピルフェニレンジアミン、N-メタクリルエチルル-N, N', N'-トリエチルフェニレンジアミン、N-メタクリルエチルル-N, N', N'-トリメチルフェニレンジアミン、N-メタクリルメチルル-N, N', N'-トリエチルフェニレンジアミン、N-メタクリルメチルル-N, N', N'-トリメチルフェニレンジアミン、N-メタクリルエチルル-N, N', N'-トリフェニルフェニレンジアミン、N-メタクリルフェニルル-N, N', N'-トリメチルフェニレンジアミン、N-メタクリルフェニルル-N, N', N'-トリ

エチルフェニレンジアミン、N-メタクリルフェニル-N, N', N'-トリフェニルフェニレンジアミン、N-メタクリルフェニル-N'-フェニル-N, N'-ジトリルフェニレンジアミン、N-アクリルエチル-N, N', N'-トリエチルフェニレンジアミン、N-アクリルエチル-N, N', N'-トリメチルフェニレンジアミン、N-アクリルメチル-N, N', N'-トリエチルフェニレンジアミン、N-アクリルメチル-N, N', N'-トリメチルフェニレンジアミン、N-アクリルエチル-N, N', N'-トリフェニルフェニレンジアミン、N-アクリルフェニル-N, N', N'-トリメチルフェニレンジアミン、N-アクリルフェニル-N, N', N'-トリエチルフェニレンジアミン、N-アクリルフェニル-N, N', N'-トリフェニルフェニレンジアミン及びN-アクリルフェニル-N'-フェニル-N, N'-ジトリルフェニレンジアミンからなる群から選ばれる請求項1記載のエレクトロクロミック素子。

3. 前記のイオン伝導性物質層が、一般式(2)で示されるビオロゲン構造を有する化合物をさらに含有している請求項1記載のエレクトロクロミック素子。



(式中、X⁻、Y⁻は同一であっても異なってもよく、それぞれ個別にハロゲンアニオン、ClO₄⁻、BF₄⁻、PF₄⁻、CH₃COO⁻、CH₃(C₆H₄)SO₃⁻から選ばれる対アニオンを示す。)

4. 一般式(2)のビオロゲン構造化合物が、N, N'-ジヘプチルビピリジニウムジブromaid、N, N'-ジヘプチルビピリジニウムジクロライド、N, N'-ジヘプチルビピリジニウムジパークロレート、N, N'-ジヘプチルビピリジニウムジテトラフロロボレート、N, N'-ジ

ヘプチルビピリジニウムジヘキサフロロホスフェート、N，N' - ジヘキシルビピリジニウムジブロマイド、N，N' - ジヘキシルビピリジニウムジクロライド、N，N' - ジヘキシルビピリジニウムジパークロレート、N，N' - ジヘキシルビピリジニウムジテトラフロロボレート、N，N' - ジヘキシルビピリジニウムジヘキサフロロホスフェート、N，N' - ジプロピルビピリジニウムジブロマイド、N，N' - ジプロピルビピリジニウムジクロライド、N，N' - ジプロピルビピリジニウムジパークロレート、N，N' - ジプロピルビピリジニウムジテトラフロロボレート、N，N' - ジプロピルビピリジニウムジヘキサフロロホスフェート、N，N' - ジベンジルビピリジニウムジブロマイド、N，N' - ジベンジルビピリジニウムジパークロレート、N，N' - ジベンジルビピリジニウムジテトラフロロボレート、N，N' - ジベンジルビピリジニウムジヘキサフロロホスフェート、N，N' - ジメタクリロイルエチルビピリジニウムジブロマイド、N，N' - ジメタクリロイルエチルビピリジニウムジクロライド、N，N' - ジメタクリロイルエチルビピリジニウムジパークロレート、N，N' - ジメタクリロイルエチルビピリジニウムジテトラフロロボレート、N，N' - ジメタクリロイルエチルビピリジニウムジヘキサフロロホスフェート、N，N' - ジアクリロイルエチルビピリジニウムジブロマイド、N，N' - ジアクリロイルエチルビピリジニウムジクロライド、N，N' - ジアクリロイルエチルビピリジニウムジパークロレート、N，N' - ジアクリロイルエチルビピリジニウムジテトラフロロボレート、N，N' - ジアクリロイルエチルビピリジニウムジヘキサフロロホスフェート、N，N' - ジメタクリロイルメチルビピリジニウムジブロマイド、N，N' - ジメタクリロイルメチルビピリジニウムジクロライド、N，N' - ジメタクリロイルメチルビピリジニウムジパークロレート、N，N' - ジメタクリロイルメチルビピリジニウムジテトラフロロボレート、N，N' - ジメタクリロイルメチルビピリジニウムジヘキサフロロホスフェート、N，N' - ジアクリロイルメチルビピリジニウムジブロマイド、N，N' - ジ

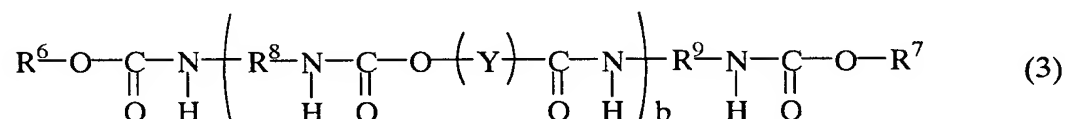
アクリロイルメチルビピリジニウムジパークロレート、N，N' -ジアクリロイルメチルビピリジニウムジテトラフロロボレート、N，N' -ジアクリロイルメチルビピリジニウムジヘキサフロロホスフェート、N-ヘプチル-N' -メタクリロイルエチルビピリジニウムジブロマイド、N-ヘプチル-N' -メタクリロイルエチルビピリジニウムジクロライド、N-ヘプチル-N' -メタクリロイルエチルビピリジニウムジパークロレート、N-ヘプチル-N' -メタクリロイルエチルビピリジニウムジジテトラフロロボレート、N-ヘプチル-N' -メタクリロイルエチルビピリジニウムジヘキサフロロホスフェート、N-ヘプチル-N' -メタクリロイルエチルビピリジニウムジブロマイド、N-ヘキシル-N' -メタクリロイルエチルビピリジニウムジクロライド、N-ヘキシル-N' -メタクリロイルエチルビピリジニウムジパークロレート、N-ヘキシル-N' -メタクリロイルエチルビピリジニウムジジテトラフロロボレート、N-ヘキシル-N' -メタクリロイルエチルビピリジニウムジヘキサフロロホスフェート、N-ベンジル-N' -メタクリロイルエチルビピリジニウムジブロマイド、N-ベンジル-N' -メタクリロイルエチルビピリジニウムジクロライド、N-ベンジル-N' -メタクリロイルエチルビピリジニウムジパークロレート、N-ベンジル-N' -メタクリロイルエチルビピリジニウムジジテトラフロロボレート、N-ベンジル-N' -メタクリロイルエチルビピリジニウムジヘキサフロロホスフェート、N-ブチル-N' -メタクリロイルエチルビピリジニウムジブロマイド、N-ブチル-N' -メタクリロイルエチルビピリジニウムジクロライド、N-ブチル-N' -メタクリロイルエチルビピリジニウムジパークロレート、N-ブチル-N' -メタクリロイルエチルビピリジニウムジジテトラフロロボレート、N-ブチル-N' -メタクリロイルエチルビピリジニウムジヘキサフロロホスフェート、N-プロピル-N' -メタクリロイルエチルビピリジニウムジブロマイド、N-プロピル-N' -メタクリロイルエチルビピリジニウムジクロライド、N-プロピル-N' -メタクリロイルエチルビピリジニウム

ジパークロレート、N-プロピル-N'-メタクリロイルエチルビピリジニウムジジテトラフロロボレート、N-プロピル-N'-メタクリロイルエチルビピリジニウムジヘキサフロロホスフェート、N-ヘプチル-N'-メタクリロイルメチルビピリジニウムジブロマイド、N-ヘプチル-N'-メタクリロイルメチルビピリジニウムジクロライド、N-ヘプチル-N'-メタクリロイルメチルビピリジニウムジパークロレート、N-ヘプチル-N'-メタクリロイルメチルビピリジニウムジジテトラフロロボレート、N-ヘプチル-N'-メタクリロイルメチルビピリジニウムジヘキサフロロホスフェート、N-ヘプチル-N'-メタクリロイルメチルビピリジニウムジブロマイド、N-ヘキシル-N'-メタクリロイルメチルビピリジニウムジクロライド、N-ヘキシル-N'-メタクリロイルメチルビピリジニウムジパークロレート、N-ヘキシル-N'-メタクリロイルメチルビピリジニウムジジテトラフロロボレート、N-ヘキシル-N'-メタクリロイルメチルビピリジニウムジヘキサフロロホスフェート、N-ベンジル-N'-メタクリロイルメチルビピリジニウムジブロマイド、N-ベンジル-N'-メタクリロイルメチルビピリジニウムジクロライド、N-ベンジル-N'-メタクリロイルメチルビピリジニウムジパークロレート、N-ベンジル-N'-メタクリロイルメチルビピリジニウムジジテトラフロロボレート、N-ベンジル-N'-メタクリロイルメチルビピリジニウムジヘキサフロロホスフェート、N-ブチル-N'-メタクリロイルメチルビピリジニウムジブロマイド、N-ブチル-N'-メタクリロイルメチルビピリジニウムジクロライド、N-ブチル-N'-メタクリロイルメチルビピリジニウムジパークロレート、N-ブチル-N'-メタクリロイルメチルビピリジニウムジジテトラフロロボレート、N-ブチル-N'-メタクリロイルメチルビピリジニウムジヘキサフロロホスフェート、N-プロピル-N'-メタクリロイルメチルビピリジニウムジブロマイド、N-プロピル-N'-メタクリロイルメチルビピリジニウムジクロライド、N-プロピル-N'-メタクリロイルメチルビピリジニウムジパークロレ

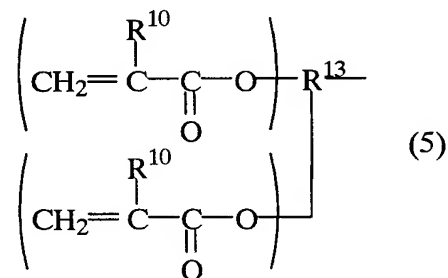
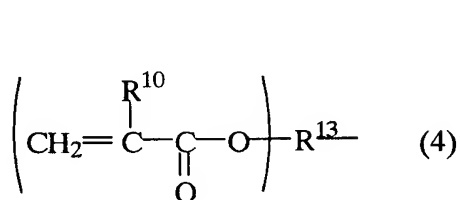
ート、N-プロピル-N'-メタクリロイルメチルビピリジニウムジジテ
トラフロロボレート、N-プロピル-N'-メタクリロイルメチルビピリ
ジニウムジヘキサフロロホスフェート、N-ヘプチル-N'-メタクリロ
イルフェニルビピリジニウムジブロマイド、N-ヘプチル-N'-メタク
リロイルフェニルビピリジニウムジクロライド、N-ヘプチル-N'-メ
タクリロイルフェニルビピリジニウムジパークロレート、N-ヘプチル-
N'-メタクリロイルフェニルビピリジニウムジジテトラフロロボレート、
N-ヘプチル-N'-メタクリロイルフェニルビピリジニウムジヘキサフ
ロロホスフェート、N-ヘプチル-N'-メタクリロイルフェニルビピリ
ジニウムジブロマイド、N-ヘキシル-N'-メタクリロイルフェニルビ
ピリジニウムジクロライド、N-ヘキシル-N'-メタクリロイルフェニ
ルビピリジニウムジパークロレート、N-ヘキシル-N'-メタクリロイ
ルフェニルビピリジニウムジジテトラフロロボレート、N-ヘキシル-
N'-メタクリロイルフェニルビピリジニウムジヘキサフロロホスフェー
ト、N-ベンジル-N'-メタクリロイルフェニルビピリジニウムジブロ
マイド、N-ベンジル-N'-メタクリロイルフェニルビピリジニウムジ
クロライド、N-ベンジル-N'-メタクリロイルフェニルビピリジニウ
ムジパークロレート、N-ベンジル-N'-メタクリロイルフェニルビピ
リジニウムジジテトラフロロボレート、N-ベンジル-N'-メタクリロ
イルフェニルビピリジニウムジヘキサフロロホスフェート、N-ブチル-
N'-メタクリロイルフェニルビピリジニウムジブロマイド、N-ブチル-
N'-メタクリロイルフェニルビピリジニウムジクロライド、N-ブチ
ル-N'-メタクリロイルフェニルビピリジニウムジパークロレート、N-
ブチル-N'-メタクリロイルフェニルビピリジニウムジジテトラフロ
ロボレート、N-ブチル-N'-メタクリロイルフェニルビピリジニウム
ジヘキサフロロホスフェート、N-プロピル-N'-メタクリロイルフェ
ニルビピリジニウムジブロマイド、N-プロピル-N'-メタクリロイル
フェニルビピリジニウムジクロライド、N-プロピル-N'-メタクリロ

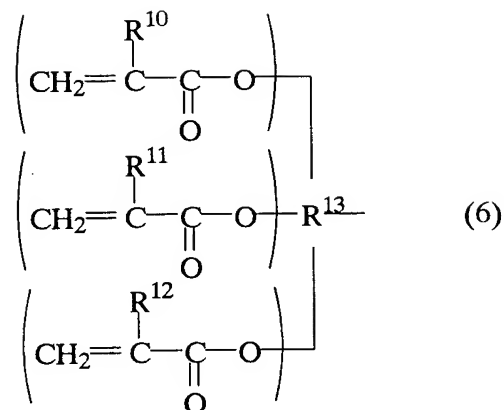
イルフェニルビピリジニウムジパークロレート、N-プロピル-N'-メタクリロイルフェニルビピリジニウムジジテトラフロロボレート及びN-プロピル-N'-メタクリロイルフェニルビピリジニウムジヘキサフロロホスフェートからなる群から選ばれる請求項3記載のエレクトロクロミック素子。

5. 前記のイオン伝導性物質層が、下記的一般式(3)で示されるウレタンアクリレートと、極性溶媒と、支持電解質を含有する組成物に、前記のエレクトロクロミック物質を分散させた混合物で構成される請求項1記載のエレクトロクロミック素子。



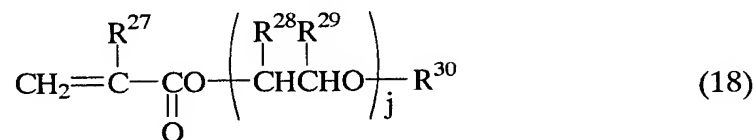
(式中、 R^6 および R^7 は同一または異なる基であって、一般式(4)～(6)から選ばれる基を示し、 R^8 および R^9 は同一または異なる基であって、炭素数1～20、好ましくは2～12の2価炭化水素残基を示す。Yはポリエーテル単位、ポリエステル単位、ポリカーボネート単位またはこれらの混合単位を示す。またnは1～100、好ましくは1～50、さらに好ましくは1～20の範囲の整数を示す。)



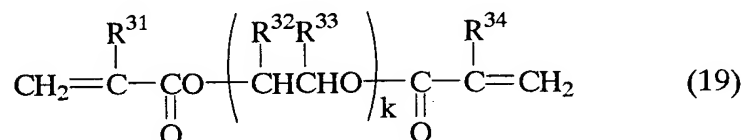


一般式（４）～（６）に於いて、 $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{12}$ は同一または異なる基であって、水素原子または炭素数 1 ～ 3 のアルキル基を示す。また R^{13} は炭素数 1 ～ 20 の、好ましくは炭素数 2 ～ 8 の 2 ～ 4 価有機残基を示す。

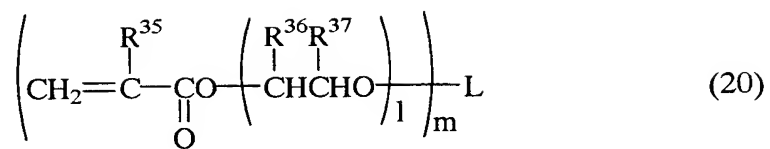
6. 前記のイオン伝導性物質層が、下記的一般式（１８）～（２０）の何れかで示されるアクリロイル変性ポリアルキレンオキシドと、極性溶媒と、支持電解質を含有する組成物に、前記のエレクトロクロミック物質を分散させた混合物で構成される請求項 1 記載のエレクトロクロミック素子。



（式中、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} および R^{30} は、各々水素または 1 ～ 5 の炭素原子を有するアルキル基であり、 j は 1 以上の整数を表す。）

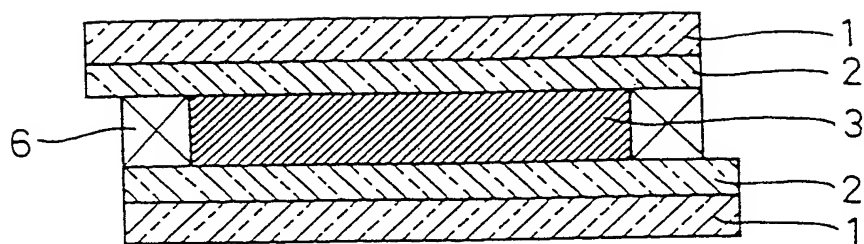


（式中、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} および R^{34} は、各々水素または、1 ～ 5 の炭素原子を有するアルキル基であり、 k は 1 以上の整数を示す。）

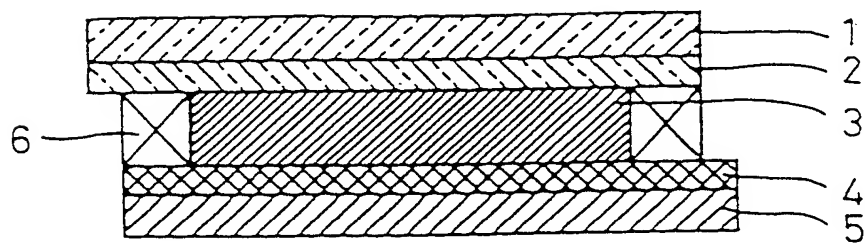


(式中、 R^{35} 、 R^{36} 、および R^{37} は、各々水素または1～5の炭素原子を有するアルキル基であり、1は1以上の整数を示し、 m は2～4の整数であり、 L は q 個の連結基を示す。)

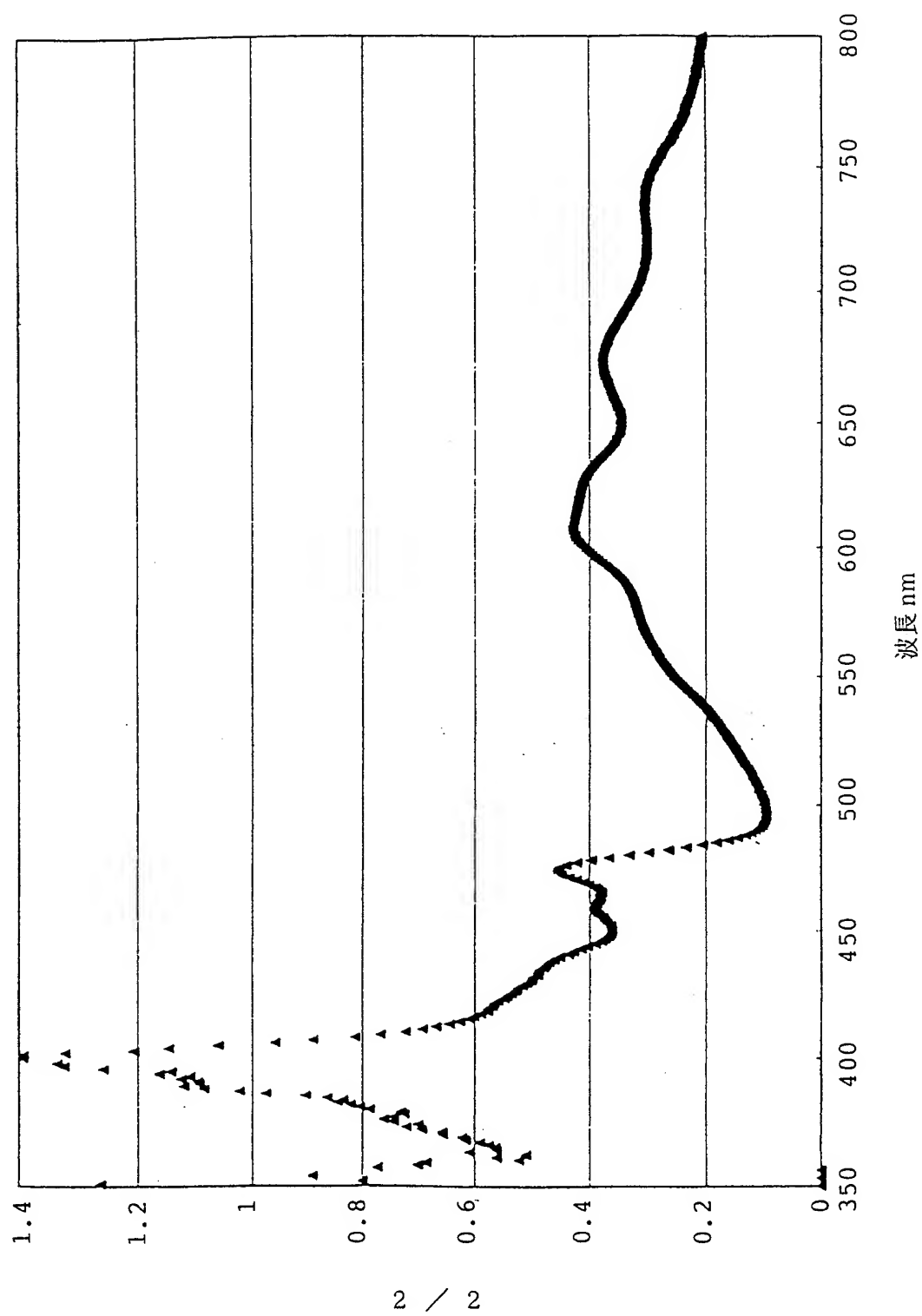
第 1 図



第 2 図



第 3 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/05738

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ G02F1/15

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ G02F1/15

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1996

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

STN (CAS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 09-120088, A (Gentex Corp.), 6 May, 1997 (06. 05. 97) & EP, 240226, A & AU, 8770687, A & JP, 62294225, A & US, 4902108, A & AU, 9068042, A & US, 5128799, A & US, 5282077, A & US, 5290930, A & AU, 652727, B & AU, 9480343, A & US, 5481395, A & EP, 240226, B1 & US, 5128799, B1 & DE, 3751942, G & JP, 2672083, B2 & AU, 682905, B & JP, 2726660, B2 & US, 5751467, A & JP, 10138832, A & CA, 1339921, C & US, 5801873, A	1, 3, 4
X	JP, 55-80483, A (International Business Machines Corp.), 17 June, 1980 (17. 06. 80) & EP, 12419, A	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
8 March, 1999 (08. 03. 99)

Date of mailing of the international search report
23 March, 1999 (23. 03. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP98/05738

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ G02F1/15

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ G02F1/15

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

実用新案公報 1926-1996

日本国公開実用新案公報 1971-1996

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

STN (CAS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 09-120088, A (ジェンテックス・コーポレーション), 6. 5月. 1997 (06.05.97)&EP, 240226, A&AU, 8770687, A&JP, 62294225, A &US, 4902108, A&AU, 9068042, A&US, 5128799, A&US, 5282077, A &US, 5290930, A&AU, 652727, B&AU, 9480343, A&US, 5481395, A &EP, 240226, B1&US, 5128799, B1&DE, 3751942, G&JP, 2672083, B2 &AU, 682905, B&JP, 2726660, B2&US, 5751467, A&JP, 10138832, A &CA, 1339921, C&US, 5801873, A	1, 3, 4
X	JP, 55-80483, A (インターナショナル・ビジネス・マシーンス・コーポレーション), 17. 6月. 1980 (17.06.80)&EP, 12419, A	1

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.03.99

国際調査報告の発送日

23.03.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

田部 元史

2K

8708

電話番号 03-3581-1101 内線 3254